

**COMPUTERSIMULATION
VON PHÄNOMENEN DER
SELBSTORGANISATION:
KATALYTISCHE
OXIDATION VON CO UND
NERVENREIZLEITUNG**

PETER MÖLLER

Disbui. München

1987





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554616_0002

**Computersimulation von Phänomenen der Selbstorganisation:
Katalytische Oxidation von CO und Nervenreizleitung**

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Peter Möller
aus Töging
1987

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. G. Ertl

2. Prof. Dr. H. Knözinger

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Dezember 1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1985 bis November 1987 am Institut für Physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Ertl danke ich für die Anregung und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für seine verständnisvolle Leitung.

Den Herren K. Wetzl, Dr. M. Eiswirth, R. Tieftrunk,
B. Kirchner, N. Fischer und Prof. Dr. R. J. Behm danke ich
für die gute Zusammenarbeit und für die wertvollen Anregungen
in zahllosen Diskussionen.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Frau H. Katsifis für
die Anfertigung des Typoskriptes.

Den Mitarbeitern des Instituts, namentlich Herr V. Sciuto
danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Diese Arbeit wurde vom Freistaat Bayern mit einem "Stipendium
zur Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen
Nachwuchses in Bayern" unterstützt.

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	9
1. Übersicht	9
2. Oszillierende chemische Reaktionen	10
3. CO-Oxidation an Platinkatalysatoren	11
A. Selbstorganisation bei der Oxidation von CO an Platinoberflächen	13
A.1 Einleitung	13
A.2 Modellbeschreibung	16
A.2.1 Zelluläre Automaten	16
A.2.2 Modell für die Oxidation von CO an Platin	18
A.3 Chemische Wellen bei der Oxidation von CO	23
A.4 Strukturbildung auf einer makroskopischen Skala	27
A.4.1 Ein Trigger-Regime	27
A.4.2 Konkurrenz und Selektion von mehreren Triggern	31
A.4.3 Homogene Oberfläche	36
A.5 Übergang von Ordnung ins Chaos	40
A.5.1 Chemische Turbulenz	40
A.5.2 Periodenverdopplung	45
A.5.3 Externe periodische Störungen	49
A.6 Quantitative Aspekte	59
A.6.1 Oszillationsbedingungen	59
A.6.2 Wellengeschwindigkeit	66
A.6.3 Temperatureinflüsse	71
A.6.4 Mesoskopisches und mikroskopisches Modell	75
A.6.4.1 Phasenübergang	75
A.6.4.2 Sauerstoffadsorption	77

A.6.5	Oszillationsformen	80
A.6.6	Einstellverhalten	86
A.6.7	Hysterese	88
A.6.8	Frequenzverhalten	89
A.7	Simulation von tunnelmikroskopischen Experimenten	90
A.8	Chemischer Computer	95
A.9	Oszillationen an Pt(110)	104
A.9.1	Oszillationsbereich	105
A.9.2	Räumliche Strukturbildung	111
A.10	Weitere CO-Oxidationsmodelle	117
A.10.1	Vergleich mit Modellen aus der Literatur	117
A.10.2	Mesoskopisches Modell	122
A.10.3	Analogien zu anderen Modellen	129
B.	Selbstorganisation bei der Nervenreizleitung an Membranoberflächen	131
B.1	Einleitung	131
B.2	Modellbeschreibung	133
B.3	Theoretische Ergebnisse	138
B.3.1	Nernst- und Goldmangleichung	138
B.3.2	Zeitliche und räumliche Selbstorganisation	140
B.3.2.1	Zeitverlauf beim Aktionspotential	140
B.3.2.2	Ausbreitung eines Nervenimpulses	142
B.3.2.3	Ströme und Leitfähigkeiten	144
B.3.2.4	Quantitative Aspekte	146
B.3.3	Spezielle Anwendungen	150
B.3.3.1	Voltage clamp	150
B.3.3.2	Patch clamp	152



B.3.3.3	Inaktivierung des Natriumsystems	153
B.3.3.4	Elektrotonus	154
B.4	Analogie zwischen der CO-Oxidation und der Nervenreizleitung	157
	Zusammenfassung	166
	Anhang	169
	Anhang A	169
	Anhang B	180
	Literaturverzeichnis	183

Einleitung

"Es gibt nichts Neues unter der Sonne"
(Kohélet).

1. Übersicht

Die Entdeckung oszillierender chemischer und biologischer Reaktionen lenkte in den letzten Jahrzehnten in zunehmendem Maße das Interesse von Wissenschaftlern verschiedenster Disziplinen an Prozessen der Selbstorganisation auf sich [1-5]. Die Untersuchung von chemischen Reaktionen, die räumliche oder zeitliche Strukturen hervorbringen, wurde von Turing [6] initiiert und von Prigogine weitergeführt [7-12]. Die Brüsseler Schule entwickelte das Konzept der Entropieüberschußproduktion das es erlaubt, eine neue Art von Zuständen aufzufinden - die dissipativen Strukturen.

Haken gründete parallel dazu eine neue Disziplin zur Beschreibung der Gemeinsamkeiten bei der Strukturbildung in den verschiedensten Systemen, die Synergetik, die weit über die bisherigen Konzepte hinausgeht [2, 13-28]. Insbesondere analysiert sie, was am Instabilitätspunkt vorgeht und bestimmt die neue Struktur, die sich entwickelt.

Eine erste detaillierte und explizite Darstellung der Phasenübergangsanalogien zwischen Systemen fern vom thermischen Gleichgewicht (Laser) und Systemen im thermischen Gleichgewicht (Ferromagneten, Supraleiter) wurde in Veröffentlichungen von Graham und Haken [29] und von DeGiorgio und Scully [30] dargelegt. Ähnliche Analogien bei Nichtgleichgewichtsreaktionen in der Chemie wurden von Schlögl, Nicolis, Nitzau, Ortoleva, Ross, Gardiner, Walls und anderen aufgestellt.

In der von Eigen 1971 veröffentlichten bahnbrechenden Arbeit [31] wurde ein Zugang zu den Problemen der Entstehung des irdischen Lebens und der Evolutionstheorie vorgezeichnet, der das Lebendige als Ergebnis eines gigantischen Selbstorganisationsprozesses der Materie das sich aus einem molekularen Chaos heraus entwickelt hat, erklärt [32-38]. Die bekannten Gesetzmäßigkeiten der unbelebten Natur sind offenbar reichhaltig genug, um auch die Vielfalt und Komplexität des Lebendigen hervorzubringen [5].

2. Oszillierende chemische Reaktionen

Bei dem Versuch, die außerordentlich komplexen biologischen Erscheinungen zu verstehen stellt sich die Frage, ob nicht auch Prozesse der Selbstorganisation in sehr viel einfacheren Systemen der unbelebten Natur gefunden werden können. Bindeglieder zwischen der belebten und unbelebten Natur finden sich vor allem in Systemen der Chemie. Als Musterbeispiel chemischer Selbstorganisation erwiesen sich oszillierende chemische Reaktionen, die in der Vergangenheit intensiv untersucht wurden [39-89]. Neben der Bray-Liebhafsky- [55, 57, 62, 63] und Briggs-Rauscher Reaktion [57, 64] wurde vor allem die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion ausführlich beschrieben [55-59, 77-81].

Bei heterogen katalysierten Reaktionen treten häufig zeitliche Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit auf, die bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen waren. Neben Platinkatalysatoren wurden auch Silber, Nickel, Kupfer(II)- und Titan(IV) oxid verwendet [96], an denen oszillatorische Phänomene bei der Oxidation von CO [91-93], Ammoniak [94], ungesättigten Kohlenwasserstoffen [95-97], Alkoholen [98-100] und Estern [101], bei der Knallgasreaktion [102-106], bei der Reaktion von NO mit CO [107] bzw. Ammoniak [108] sowie bei der Hydrierung von CO und Ethylen [109] gefunden wurden.

3. CO-Oxidation an Platinkatalysatoren

Fast alle Experimente zur CO-Oxidation wurden an undefinierten polykristallinen Platinkatalysatoren bei Drücken im Torr-Bereich durchgeführt [110-119]. Erst durch die Verwendung von definierten Einkristalloberflächen unter Anwendung der UHV-Technik gelang es den detaillierten Mechanismus dieser Oszillationen aufzuklären und von schwer abschätzbaren Einflüssen der Temperaturänderung [120] und Katalysatorinhomogenitäten abzugrenzen. Nach der Entdeckung von Oszillationen an Pt(100) [121, 122], konnte durch LEED- und Scanning-Leed-Messungen gezeigt werden, daß die Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit mit einer periodischen Änderung der Oberflächenstruktur [120, 123] und mit der Ausbildung von chemischen Wellen einhergehen [120, 124-126]. Während auf der Pt(111)-Fläche keine Oszillationen gefunden wurden [120, 127, 128], konnten an Pt(110) erstmals von M. Eiswirth Oszillationen nachgewiesen werden [129].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Modell für die Beschreibung der zeitlichen und räumlichen Selbstorganisation bei der Oxidation von CO an Platinoberflächen (Kapitel A.2) entwickelt. Es gelang zum erstenmal damit die Ausbreitung der chemischen Wellen in zwei Dimensionen (Kapitel A.3), die Strukturbildung auf einer makroskopischen Skala (Kapitel A.4), den Übergang von "Ordnung ins Chaos" (Kapitel A.5) und quantitative Aspekte (Kapitel A.6), wie z.B. den Oszillationsbereich in Übereinstimmung mit dem Experiment zu simulieren. Die Beschreibung von tunnelmikroskopischen Messungen (Kapitel A.7) scheint ebenso möglich zu sein wie eine Verallgemeinerung des Modells auf Pt(110) (Kapitel A.9). Die Kinetik bei der CO-Oxidation ist geeignet, Bauelemente eines "chemischen Computers" zu entwerfen (Kapitel A.8) und Analogien zu Modellen in der Literatur (Kapitel A.10) aufzuzeigen. Von besonderem Interesse ist die Analogie zu Systemen der belebten Natur (Kapitel B). Beide Systeme

sind erregbare Medien, in denen sich die chemischen Wellen bzw. das Aktionspotential in analoger Weise ausbreiten können.

A. Selbstorganisation bei der Oxidation von CO an Platinoberflächen

A.1 Einleitung

Bei der einfachen chemischen Reaktion $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ auf der Oberfläche eines Platinkatalysators (Pt(100)) kommt es bei bestimmten experimentellen Bedingungen zu einer zeitlichen und zweidimensionalen räumlichen Selbstorganisation, die sich im Auftreten von Oszillationen der CO- und Sauerstoff-Bedeckung und der Formation und Ausbreitung von chemischen Wellen äußert. In Abb. 1a ist der Platinkatalysator an zwei Heizdrähten befestigt im Ultrahochvakuum zu sehen. Die Reaktion zwischen CO und Sauerstoff zu CO_2 findet ausschließlich auf der Oberfläche des Kristalls statt. In der Ultrahochvakuumkammer (Abb. 1b) wird ein konstanter CO-Druck (ca. 10^{-5} Torr) und Sauerstoff-Druck (ca. 10^{-4} Torr) durch einen geregelten Zufluß von CO und Sauerstoff auf der einen Seite und durch kontinuierliches Pumpen auf der anderen, aufrechterhalten.

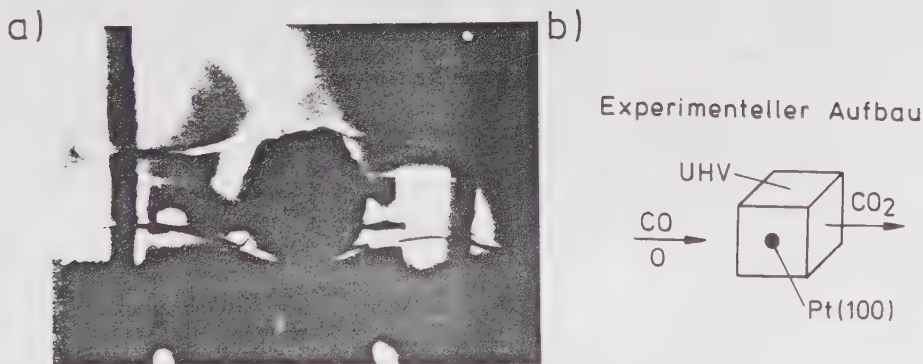


Abb. 1a) Platinkatalysator (Pt(100)) in der Ultrahochvakuumkammer (UHV)

b) Schemazeichnung des experimentellen Aufbaus

Abb. 2 zeigt ein experimentelles Ergebnis, welches die Ausbreitung der chemischen Welle darstellt. Die CO-Konzentration (z-Achse) ist auf der Kristalloberfläche (x-y-Ebene) im zeitlichen Abstand von 10 s aufgetragen. Zu Beginn ist der Kristall vollständig mit CO bedeckt. Im zweiten Bild beginnt die wellenartige Abreaktion von CO durch Sauerstoff, die sich über den ganzen Kristall ausbreitet (Bild 2 bis Bild 7). In Bild 8 beginnt der wellenartige Wiederaufbau der CO-Bedeckung, bis schließlich in Bild 15 die Ausgangssituation wieder erreicht wird.

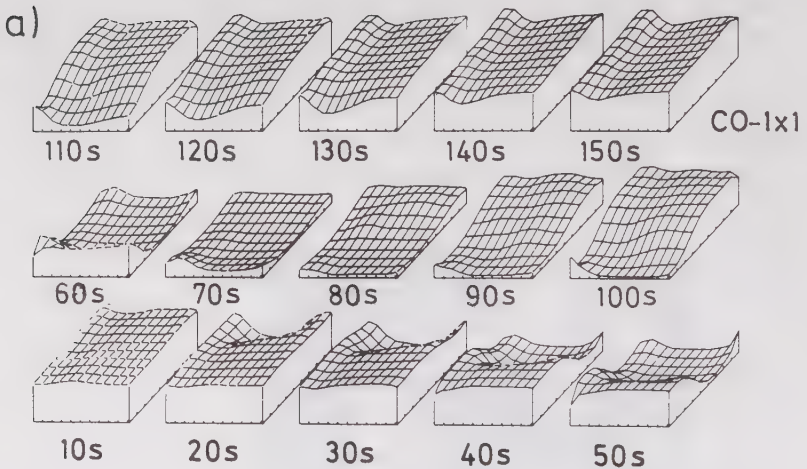


Abb. 2 Ausbreitung der chemischen Welle: CO-Konzentration auf der Kristalloberfläche. Abstand pro Bild: 10s. Aus [120] entnommen.

Diese räumliche Strukturbildung ist mit einer zeitlichen Selbstorganisation verbunden (Abb. 3). Neben der Oszillation der CO- und Sauerstoffbedeckung ändert auch die Oberfläche selbst (hier mit hex bezeichnet) ihre Struktur periodisch mit der Zeit.

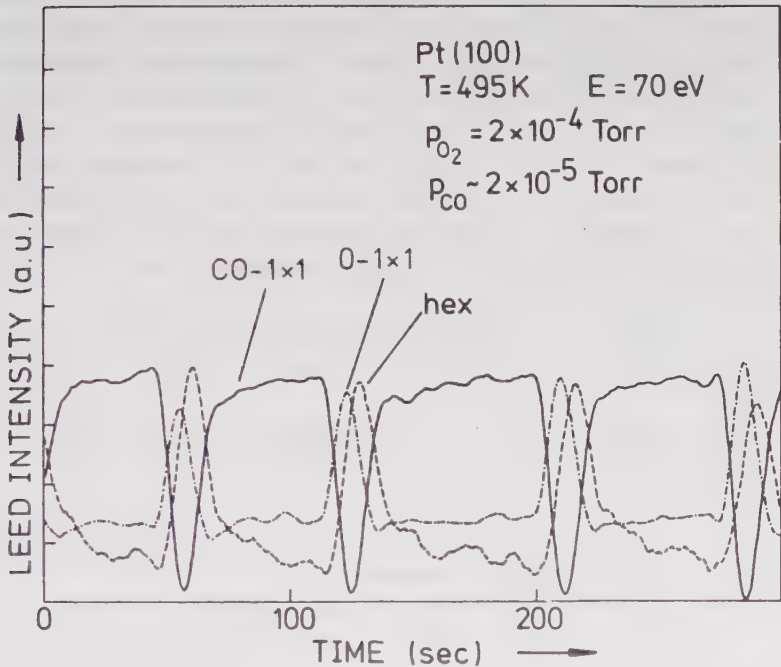


Abb. 3 Zeitliche Veränderung der Oberflächenkonzentrationen CO und Sauerstoff der Oberfläche (hex). Experimentelle Daten aus [130] entnommen.

A.2 Modellbeschreibung

Um diese raumzeitlichen Strukturen (Abb. 2 und Abb. 3) zu verstehen, wurde ein Modell entwickelt, welches die Methode der Zellautomatentechnik verwendet.

A.2.1 Zelluläre Automaten

Schon in den fünfziger Jahren beschäftigte sich John von Neumann mit den sogenannten Zellularautomaten, um damit selbstreproduzierende Systeme zu untersuchen. Heute steht mehr die Modellierung einfacher physikalischer Systeme, die jedoch ein höchst komplexes Verhalten zeigen, im Vordergrund. Von großer Bedeutung sind Zellautomaten auch in der Informatik bei der Parallelisierung von Prozessen in Rechenautomaten und der damit zusammenhängenden Organisation und Synchronisation der Prozessoren [238].

Ein Zellautomat besteht aus vielen identischen Komponenten (den Zellen), die sich nach vorgegebenen Regeln entwickeln.

Vier wesentliche Eigenschaften bestimmen einen Zellautomaten:

1. Die Geometrie (Dimension und Anordnung der Zellen).
2. Die Anzahl der Nachbarn.
3. Die Zahl der Zellzustände (mindestens zwei).
4. Die Transformationsregeln für die Zellen.

Wird nun am Anfang irgendeine Konfiguration vorgegeben, so besteht im allgemeinen keine Möglichkeit, den Zustand des Zellautomaten zu einem späteren Zeitpunkt vorherzusagen, es sei denn, man rechnet entsprechend den Transformationsregeln bis zu diesem Zeitpunkt. Es gibt keinen anderen Algorithmus, der den Endzustand vorhersagen könnte; das Problem ist irreduzibel.

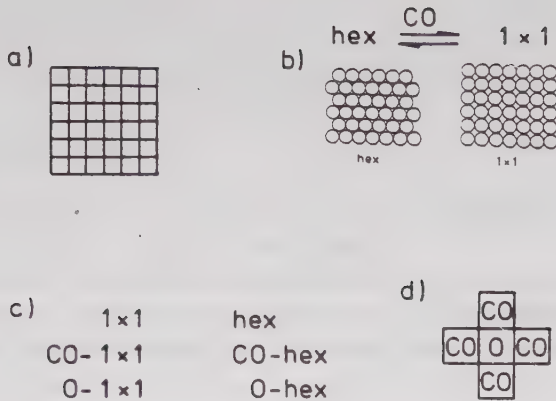
Es ist bisher nicht bekannt, wie verbreitet das Phänomen der rechnerischen Irreduzibilität bei Zellularautomaten oder physikalischen Systemen im allgemeinen ist. Man weiß jedoch, daß die Elemente eines Systems nicht sehr komplex sein müssen, um das Gesamtverhalten rechnerisch irreduzibel zu machen.

Komplexe oder chaotische Systeme lassen sich möglicherweise fast nie rechnerisch vereinfachen. Es sind keine mathematischen Formeln zur Beschreibung solcher Systeme bekannt, und es ist denkbar, daß sie auch nicht gefunden werden. In diesem Fall wären Computerexperimente die einzigen Hilfsmittel.

A.2.2 Modell für die Oxidation von CO an Platin

Die Simulation der Oberflächenvorgänge erfolgt durch ein Zellautomatenmodell, welches die Oberfläche in einzelne Kompartments einteilt (Abb. 4a). Jede Zelle entspricht einem einzelnen Adsorptionsplatz auf der Oberfläche, der entweder mit CO oder Sauerstoff besetzt oder leer sein kann. Aus der Oberflächen-Physik weiß man, daß die leere Oberfläche eines Pt(100) Kristalls, die sogenannte 1×1 (Abb. 4b) metastabil ist. Sie wandelt sich aus energetischen Gründen in die stabile hex-Phase um. Erreicht der CO-Bedeckungsgrad auf der hex-Fläche einen kritischen Wert, so findet der umgekehrte Prozeß statt (Abb. 4b). Der Grund dafür ist die höhere Adsorptionsenergie von CO auf der 1×1 -Fläche.

Durch Kombination ergeben sich somit 6 mögliche Zustände (Abb. 4c): Die beiden leeren Oberflächen 1×1 und hex, die beiden CO bedeckten Oberflächen CO- 1×1 und CO-hex und die beiden sauerstoffbedeckten O- 1×1 und O-hex. Die letzte Größe O-hex kann vernachlässigt werden, da der Haftkoeffizient von Sauerstoff auf der hex-Fläche im Vergleich zu den übrigen Haftkoeffizienten sehr klein ist (10^{-3} - 10^{-4}).



- Abb. 4
- Jede Zelle entspricht einem einzelnen Adsorptionsplatz auf der Oberfläche.
 - Die beiden Oberflächenstrukturen eines Pt(100)-Kristalls
 - Jede Zelle kann 6 verschiedene Zustände einnehmen.
 - Das Sauerstoffatom wählt zufällig einen von vier möglichen Reaktionspartnern aus.

Dem Modell liegt ein Mechanismus zu Grunde, der sich in vier elementare Schritte aufteilen läßt:

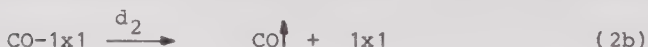
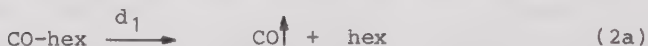
1. Adsorption

Gasförmiges CO adsorbiert mit der Wahrscheinlichkeit a_1 bzw. a_2 auf der hex bzw. 1×1 -Fläche und bildet dabei CO-hex bzw. CO- 1×1 . a_1 und a_2 sind proportional zu dem CO Druck in der Kammer und zu den jeweiligen Haftkoeffizienten. Gasförmiger Sauerstoff kann nur auf der 1×1 -Fläche adsorbieren falls zwei benachbarte Plätze frei sind.



2. Desorption

Der umgekehrte Prozeß, die Desorption, ist nur für CO nicht zu vernachlässigen. CO desorbiert mit der Wahrscheinlichkeit d_1 bzw. d_2 von der hex- bzw. 1x1-Fläche in die Gasphase und hinterläßt einen leeren hex- bzw. 1x1-Platz.



Nur bei einer von Null verschiedenen Desorptionsrate d_2 werden größere 1x1-Bezirke frei, die für die Sauerstoff-Adsorption notwendig sind (1c). Diese Stellen wirken als "Trig-gerzentren" für die Ausbreitung von chemischen Wellen, wie wir später sehen werden.

3. Oberflächenreaktion

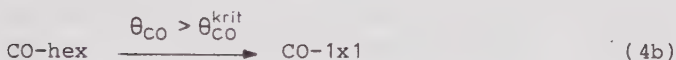
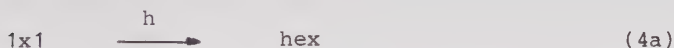
Benachbarte CO- und Sauerstoffpartikel reagieren auf der Oberfläche mit der Wahrscheinlichkeit r_1 bzw. r_2 zu CO_2 , welches sofort von der Oberfläche desorbiert und zwei freie 1x1-Plätze (bzw. einen leeren 1x1- und hex-Platz) hinterläßt.



Falls die beiden leeren 1x1-Plätze (3a) von Sauerstoff besetzt werden (1c), entspricht dies einem autokatalytischen Prozeß, der für das Wachstum der Sauerstoffwelle wesentlich ist.

4. Phasenübergang

Die so entstandenen leeren 1x1-Plätze wandeln sich in einem aktivierten Prozeß mit der Wahrscheinlichkeit h in die stabile hex-Fläche um. Erreicht die CO-Bedeckung auf der hex-Fläche einen kritischen Wert, so findet in einem nichtaktivierten Prozeß der umgekehrte Vorgang statt: Die hex-Struktur geht in eine 1x1-Fläche über.

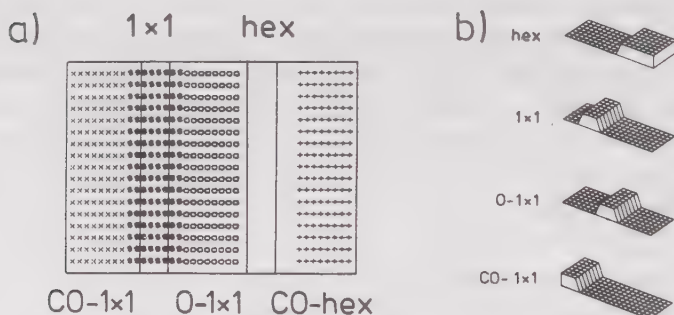


Diese Prozedur (1-4) wird pro Zeiteinheit für jede Zelle in zufälliger Reihenfolge einmal durchlaufen. Die Raten $a_1, a_2, a_3, d_1, d_2, r_1, r_2$, und h entsprechen der Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für den jeweiligen Einzelprozeß und können aus dem Experiment entnommen werden [131]. Die Unkenntnis über Details im mikroskopischen, wird durch die stochastische Natur des Modells berücksichtigt. D.h. ein Sauerstoffatom wählt unter den vier gleichberechtigten Reaktionspartnern in Abb. 4d einen zufällig aus. Die Zyklusnummer ist ein Maß für die Zeitskala, welche mit der "Real-Zeit" in Verbindung gebracht werden kann (siehe Anhang A.4). Eine ausführliche Erläuterung des Simulationsprogramms ist im Anhang und in [132] zu finden.

Die Ergebnisse der Simulation können auf verschiedene Weise dargestellt werden:

1. Der Zustand der Oberfläche zu einem bestimmten Zeitpunkt wird in einem zwei-dimensionalen Plot wiedergegeben (Abb. 5a),

2. Die Konzentration der verschiedenen Spezies kann auf einem kleinen Bereich der Oberfläche (Fenster in Abb. 5a) durch Summation bestimmt werden und wird dann als Funktion der Zeit geplottet (z.B. Abb. 8). Diese Darstellung wurde gewählt, um die zeitliche Änderung auf kleinen Oberflächengebieten wie sie experimentell mit "LEED" (Abb. 3) gewonnen wird, zu simulieren.
3. Mesoskopisch interpretiert entspricht die Integration über das ganze Oberflächen-Gitter (vgl. Kap. A.6.4) der $\Delta \phi$ -Messung (Austrittsarbeit).
4. In einer perspektivischen Darstellung (3D Plot) werden die Konzentrationen, die sich aus der Summe von vier benachbarten Punkten berechnen für CO, Sauerstoff, hex und 1x1-Fläche auf der z-Achse aufgetragen (Abb. 5b).



- Abb. 5a) Der Zustand der einzelnen Zellen ist durch verschiedene Symbole gekennzeichnet (2D Plot). Die senkrechten Striche markieren zwei Fenster, über die getrennt summiert werden kann (siehe Abb. 8).
- b) 3D-Plot für die Situation in Fig. 5a. "hex" gibt die Summe der leeren und der CO-bedeckten hex-Fläche wieder, die experimentell nicht unterschieden werden.

A.3 Chemische Wellen bei der Oxidation von CO

Die räumliche Selbstorganisation in Systemen der Chemie bezeichnet man als "chemische Wellen", die besonders ein-drucksvoll bei der BZ-Reaktion beobachtet werden können [133]. Experimentell wurden sie erstmals von Liesegang [134], theoretisch von Turing [135] beschrieben. Allgemein verständliche Darstellungen finden sich bei A.T. Winfree [136, 137].

Um die Ausbreitung von chemischen Wellen bei der CO-Oxida-tion zu simulieren (vgl. Abb. 2), wurde eine CO-bedeckte 1x1-Fläche (x) mit zwei Sauerstoff-Spalten (O) am rechten Rand gewählt (Abb. 6a). CO reagiert mit benachbarten Sauer-stoff zu CO_2 , welches sofort von der Oberfläche desorbiert und eine leere 1x1 (ø) hinterläßt. Auf der 1x1-Fläche adsorbiert bevorzugt Sauerstoff, da unter Oszillationsbedin-gungen der Sauerstoffdruck im Vergleich zum CO-Druck wesent-lich höher ist und generiert so eine Sauerstoffwelle, die von rechts nach links über den ganzen Kristall läuft (Abb. 6b, c, d). Die leere 1x1 wandelt sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in die stabile hex-Fläche um (). Auf dieser Fläche adsorbiert bevorzugt CO(+), da der Haftkoef-fizient von Sauerstoff auf der hex-Fläche sehr klein ist. Erreicht der CO-Bedeckungsgrad auf der hex einen kritischen Wert, so wandelt sich die hex-Fläche zurück in die CO-bedeckte 1x1-Fläche und der Ausgangszustand wird wieder erreicht (6e-h).

Der wellenartige Charakter des CO Ab- und Aufbaus ist im 3D-Plott (Abb. 7) deutlicher zu erkennen und mit den experi-mentellen Daten in Abb. 2 zu vergleichen. Die CO-Welle wird von einer Sauerstoffwelle verursacht und von 1x1- und hex-Wel-len begleitet.

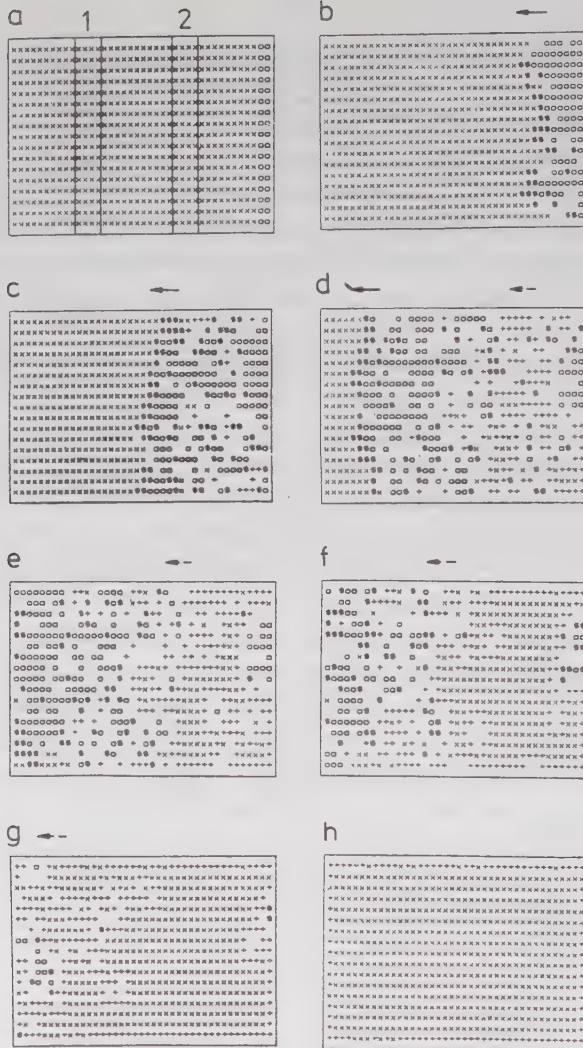


Abb. 6 Veränderung der Oberfläche mit der Zeit (2D-Plot).
 Zyklennummern: a = 0, b = 10, c = 30, d = 60,
 e = 70, f = 84, g = 112, h = 176.

→: kennzeichnet die Ausbreitung der O-Welle

- →: kennzeichnet die CO-Welle

Parameter siehe Anhang A.

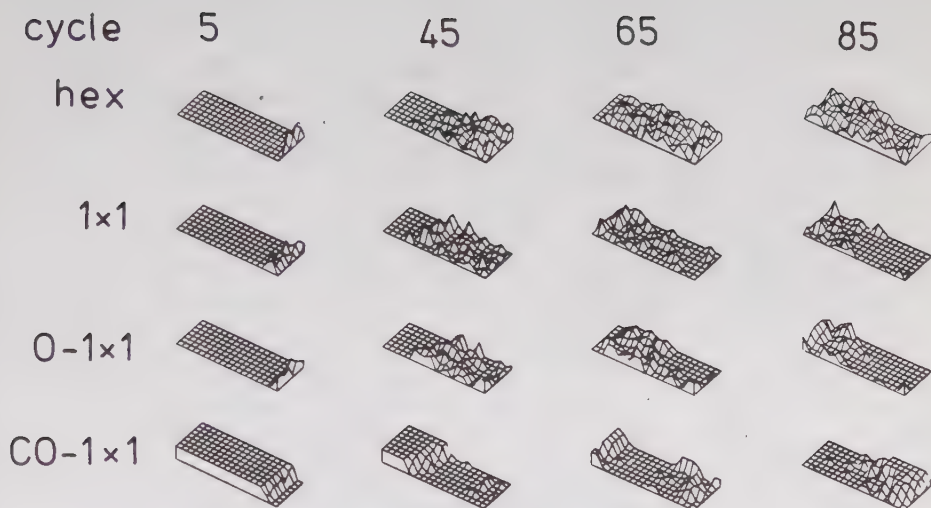


Abb. 7 3D-Plot der Daten von Abb. 6 für die Zyklennummern 5, 45, 65 und 85. Chemische Wellen in ihre vier wichtigsten Komponenten zerlegt: CO-1x1, 0-1x1, 1x1 und hex.

Die Daten aus Abb. 6 wurden im Fenster 1 und 2 (siehe Abb. 6a) quantitativ untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 8 zu sehen. Man beachte, daß alle Kurven im Fenster 1 durch eine Verschiebung nach rechts auf der Zeitskala aus den Kurven im Fenster 2 hervorgehen. Diese zeitliche Verschiebung ist auf die Wellenausbreitung zurückzuführen und stimmt mit den experimentellen Ergebnissen in Abb. 9 überein.

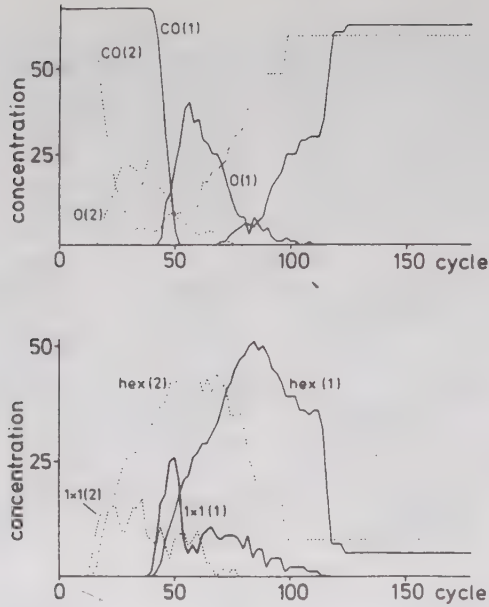


Abb. 8 Zeitliche Veränderung der Konzentrationen im Fenster 1 (ausgezogen) und Fenster 2 (gepunktet) für CO (CO-1x1) und Sauerstoff (O-1x1) (oben) und hex und 1x1 (unten). In [130] veröffentlicht.

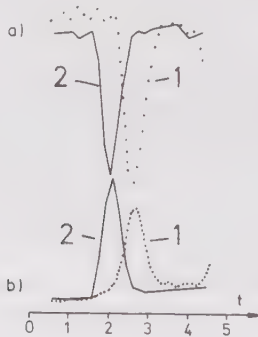


Abb. 9 Experimentelle Kurve für den zeitlichen Verlauf von CO-1x1 (a) und hex (b) im Fenster 1 und 2. Aus [120] entnommen.

A.4 Strukturbildung auf einer makroskopischen Skala

Periodische Reaktionen bilden die Grundlage der inneren Uhr von Organismen [138-148] und erlauben periodische Signal-Übertragungen zwischen einzelnen Zellen [1, 149]. Der Ablauf von oszillierenden chemischen Reaktionen ist sowohl mit einem charakteristischen zeitlichen als auch mit einem räumlichen Muster verknüpft, zu dessen Ausbildung eine spezielle Synchronisation und Selbststeuerung notwendig ist [3].

Über "chemische Uhren" wurde bereits 1921 berichtet [150], eine mathematische Theorie von chemischen Oszillatoren geht auf K. F. Bonhoeffer zurück [151]. [152] gibt einen Überblick über die statistischen Aspekte von chemischen Reaktionen, [153] über das gesamte Gebiet.

A.4.1 Ein-Trigger-Regime

"Für viele entwicklungsbiologische Systeme konnte man zeigen, daß ein relativ großes Areal von Zellen von einer kleinen Region aus organisiert wird".

(Hans Meinhardt)

Aus dem Experiment weiß man, daß regelmäßige Oszillationen mit der Aussendung von chemischen Wellen vom Rand der Probe verbunden sind [120]. Dies konnte durch eine höhere Desorptionswahrscheinlichkeit für CO von der 1x1-Fläche am Rand (Triggergebiet) simuliert werden (Abb. 10). Die freiwerdenden 1x1-Plätze ermöglichen die Sauerstoff-Adsorption und wirken so als Ausgangspunkt für die Aussendung von Sauerstoff-Wellen.

Die Annahme von Triggergebieten am Rand kann durch zwei physikalische Gründe gerechtfertigt werden:

- a) Die Probenheizung (vgl. Abb. 1a) erzeugt in mikroskopisch kleinen Bereichen eine leicht höhere Temperatur, was eine erhöhte CO-Desorptionsrate zur Folge hat. Simulationen zeigen, daß selbst kleinste Gebiete (vier Adplätze) für die Entstehung von chemischen Wellen ausreichend sind.
- b) Die Randregionen haben eine höhere Defektkonzentration. An Defekten ist der Haftkoeffizient von Sauerstoff erhöht.

Beide Effekte sind am Rand besonders ausgeprägt und ermöglichen die Anlagerung von Sauerstoff (Triggerzone).

Abb. 10 zeigt eine Serie von 2D-Plots mit einer völlig mit CO bedeckten 1×1 -Fläche als Anfangsbedingung (Bild 0) und mit zwei Spalten am rechten Rand mit erhöhter CO-Desorptionsrate. Wie wir in Bild 48 sehen, liegt hier auch die Startregion für die Sauerstoff-Welle, die sich im Laufe der Zeit über die ganze Oberfläche ausbreitet (Bild 70, 112). Nach der Wiederherstellung der CO-bedeckten 1×1 -Fläche (Bild 186) kommt es zur Aussendung (Bild 224) und der Ausbreitung (Bild 280) einer zweiten Sauerstoff-Welle.

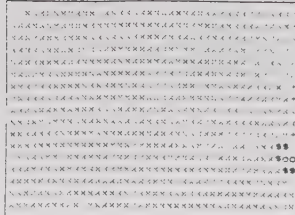
Die Entstehung und Ausbreitung der chemischen Wellen ist anschaulicher in der 3D-Darstellung zu verfolgen (Abb. 11). Die damit verbundene Änderung der Konzentrationen als Funktion der Zeit ist in Abb. 12 gezeigt. Das zeitliche Verhalten von CO- 1×1 , O, 1×1 und hex stimmt sehr gut mit dem experimentellen Kurvenverlauf (Abb. 3) überein. Zusammenfassend kann man sagen, daß das in Kapitel A.2 vorgeschlagene Modell die Entstehung und Ausbreitung von chemischen Wellen und die zeitliche Selbstorganisation richtig beschreibt.

```

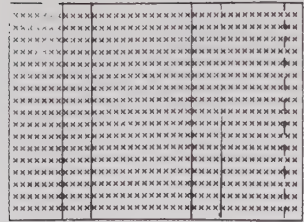
"HEX" : HEX-Struktur
"9"   : 1x1-Struktur
"0"   : 0 auf 1x1
"HEX" : CO auf HEX
"9"   : CO auf 1x1

```

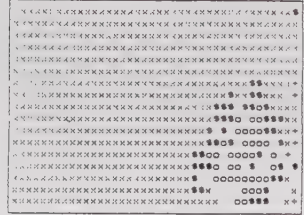
Zyklus : 48



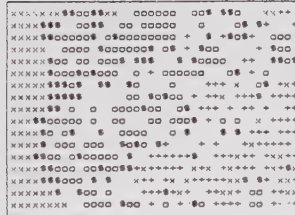
Zyklus : 0



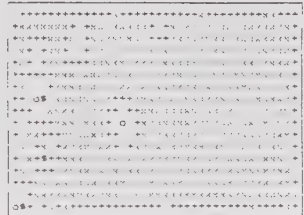
Zyklus : 70



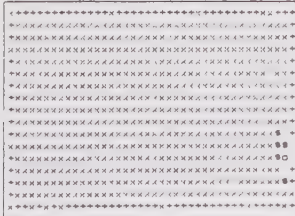
Zyklus : 112



Zyklus : 150



Zyklus : 224



Zyklus : 280

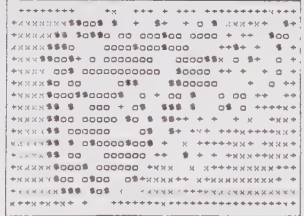


Abb. 10 2D-Plot für eine Simulation mit homogener Anfangsbedingung (CO-1x1). Die Desorptionsrate $d_2 = 0.01$ für zwei Spalten am rechten Rand. Parameter wie Abb. 6.

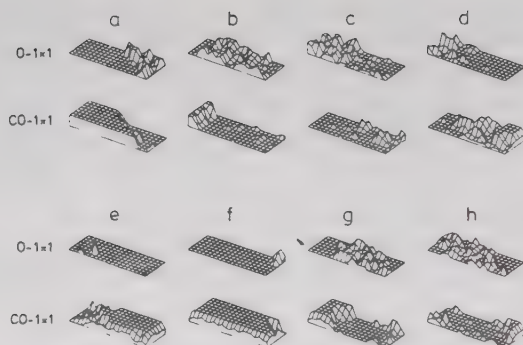


Abb. 11 3D-Plot mit den gleichen Parametern wie in Abb. 10.
 Zyklennummern: a = 56, b = 90, c = 104, d = 124,
 e = 152, f = 332, g = 372, h = 396.

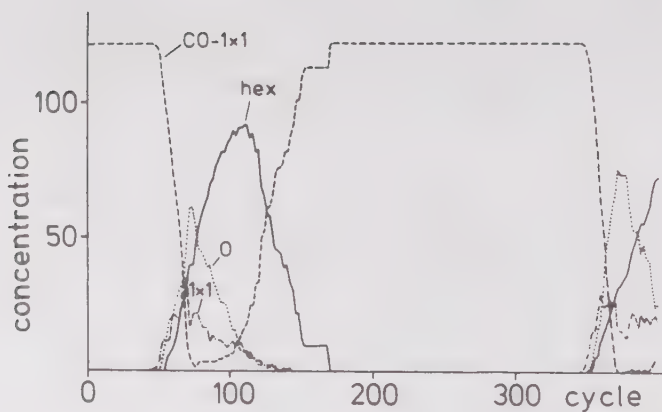


Abb. 12 Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen in einem Fenster. Gleiche Rechnung wie in Abb. 10. Der zeitliche Verlauf stimmt mit dem experimentellen Kurvenverlauf (Abb. 3) überein.

A.4.2 Konkurrenz und Selektion von mehreren Triggern

Die Vorgänge, die wir bisher besprochen haben, spielen sich alle auf einer mikroskopischen Skala ab. Bislang war es völlig ungeklärt, wie sich makroskopische Strukturen von der Größenordnung 1cm^2 aus diesen atomaren Subsystemen ausbilden können.

Um den Mechanismus der Entstehung von chemischen Wellen auf einer makroskopischen Skala zu verstehen, wurde in der Simulation (Abb. 13) links und rechts ein Trigger mit unterschiedlicher Frequenz angenommen. Die Frequenz eines Triggers hängt mit der Stärke seiner CO-Desorptionsrate zusammen: Die Frequenz nimmt mit steigender Desorptionsrate zu. In Bild 12 senden beide Triggerzentren gleichzeitig chemische Wellen aus, die sich ausbreiten (Bild 62) und in der Mitte treffen (Kollisionsfront). Diese Kollisionsfront (Pfeil) bewegt sich nun von Trigger hoher Frequenz mit zunehmender Zeit zum Trigger niedriger Frequenz (Bild 400, 744) bis schließlich der rechte Trigger ganz von der links kommenden Welle erfaßt wird (Bild 1078). Alle weiteren Wellen breiten sich nun von links nach rechts aus (Bild 1238). Diese Rechnung zeigt, daß bei der Konkurrenz von zwei Triggern um Anteile an der Oberfläche, der Trigger mit der höheren Frequenz einen Selektionsvorteil hat und sich gegenüber einem Trigger mit niedriger Frequenz immer mehr durchsetzt, bis am Ende der Trigger mit niedriger Frequenz verklavt wird.

Ein ähnliches Verhalten beobachtet man auch bei der BZ-Reaktion. Triggerzentren mit hoher Frequenz verklaven im Laufe der Zeit Triggerzentren mit niedriger Frequenz [154]. Abb. 14 zeigt die Konkurrenz von zwei chemischen Wellen bei der BZ-Reaktion.

Aufgrund der stochastischen Natur des Modells ist die Frequenz eines Triggers und damit der Zeitabstand zwischen

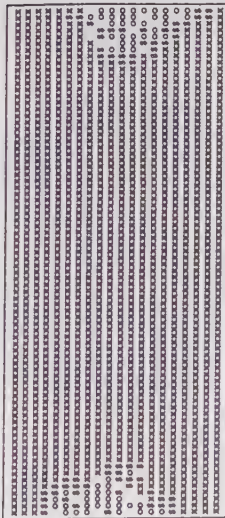
zwei Triggerimpulsen nicht völlig scharf, sondern unterliegt Fluktuationen, die von der Größe des Triggergebietes abhängen: Je größer das Triggergebiet, desto kleiner ist der Einfluß von Fluktuationen. Um Rechenzeit zu sparen, wurde der Grenzfall einer scharfen Triggerfrequenz in der Simulation (Abb. 13) durch deterministische Frequenzen V_1 und V_2 realisiert.

Um die Rolle der Fluktuationen zu untersuchen, wurde in der nächsten Simulation links und rechts ein kleines Triggergebiet mit exakt gleichen Desorptionsraten angenommen (Abb. 15). Überraschenderweise kommt es hier bei bestimmten Parametern ebenfalls zu einer Selektion, die mit Fluktuationen im System erklärt werden können.

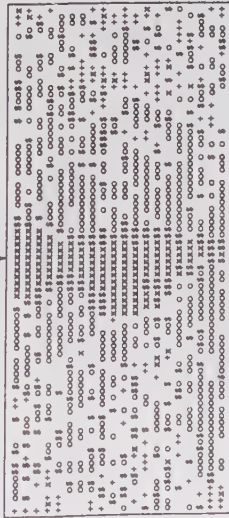
Zu Beginn starten zwei Wellen (Bild b) etwa zur selben Zeit und breiten sich nach links und rechts aus. Im Bild d triggert zufällig der linke Trigger zuerst (Pfeil). Die von ihm angesehene Welle (Bild e) blockiert den rechten Rand (Bild f), während sich links bereits eine neue Welle formiert. Alle weiteren Wellen breiten sich nun von links nach rechts aus (Bild g, h).

Abb. 13 2D-Plot für ein System mit zwei Randtriggern mit unterschiedlicher Frequenz. Der linke Trigger sendet alle 160, der rechte alle 180 Zeiteinheiten eine chemische Welle aus. Nur jede zweite Periode ist dargestellt. Parameter siehe Anhang A.

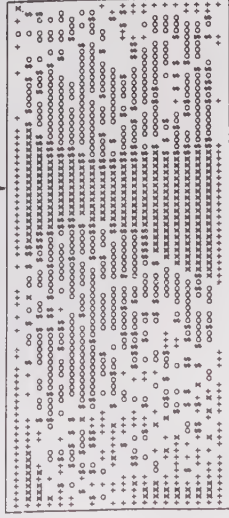
XYLUS : 12



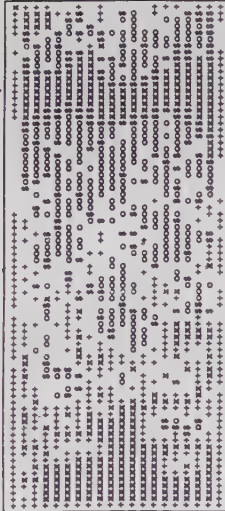
XYLUS : 62



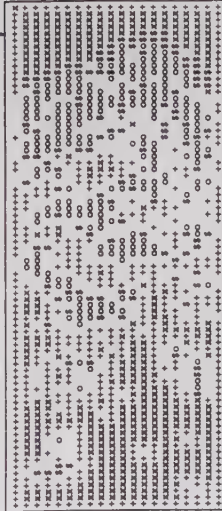
XYLUS : 400



XYLUS : 748



XYLUS : 1078



XYLUS : 1238

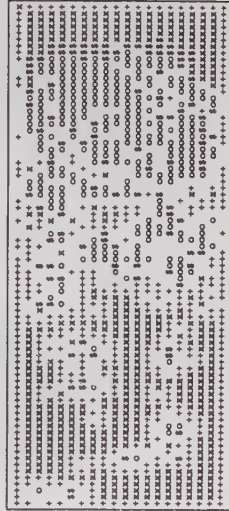




Abb. 14 Konkurrenz von zwei chemischen Wellen bei der BZ-Reaktion. Aus [3] entnommen.

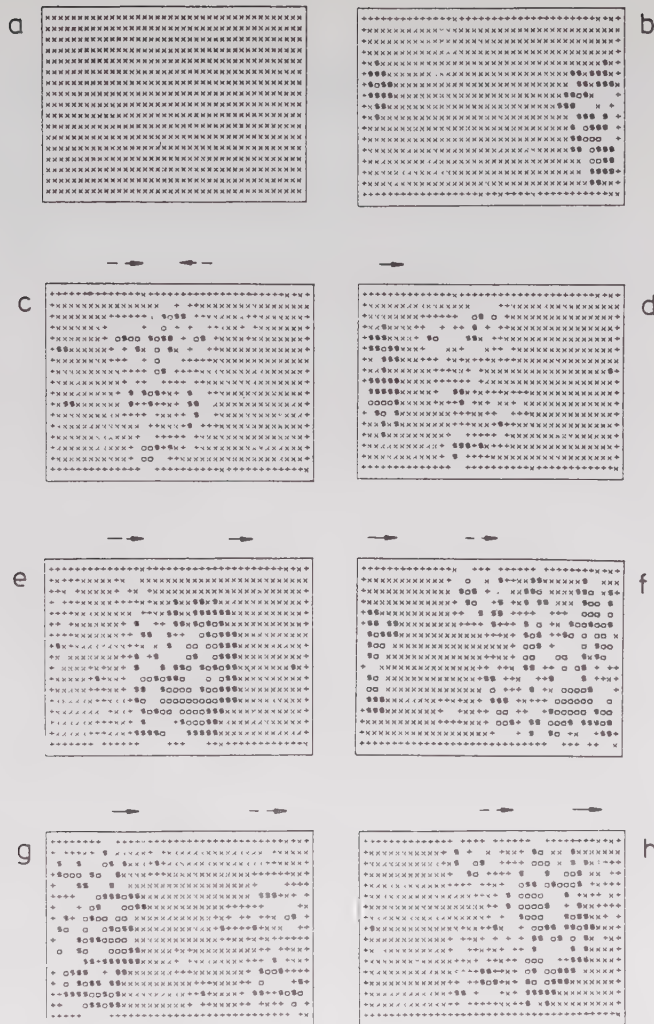


Abb. 15 2D-Plot für ein System mit zwei äquivalenten Randtriggern mit jeweils 18 Kompartments ($d_2 = 0.01$). Parameter siehe Anhang A. Zyklennummern: a = 0, b = 40, c = 100, d = 105, e = 155, g = 200, h = 250. Der ausgezogene bzw. der gestrichelte Pfeil markiert die Wellenfront der Sauerstoff- bzw. CO-Welle.

A.4.3 Homogene Oberfläche

"Aber auch in der unbelebten Natur entstehen strukturierte Gebilde aus homogenen Anfangsverteilungen, natürlich ohne, daß dabei die Gesetze der Physik verletzt werden."

(Hans Meinhardt)

In diesem Kapitel wird die Frage beantwortet, ob Inhomogenitäten der Oberfläche (Triggerzonen) für die räumliche Selbstorganisation notwendig sind. Dazu wurde die Oberfläche homogen mit einer konstanten Desorptionsrate versehen.

Eine "homogene Oberfläche" bedeutet, daß jedes Kompartiment für die Entstehung von Sauerstoffwellen gleichermaßen in Frage kommt. Für hohe CO-Desorptionsparameter erhält man nur unregelmäßige Schwankungen der CO- und Sauerstoffbedeckung und der Oberflächenphase hex (Abb. 16b). Bei bestimmten Parametern entstehen jedoch regelmäßige Oszillationen mit anwachsenden Amplituden für hex, O-1x1 und CO-1x1 (Abb. 16a). Diese Strukturbildung ist auf die Konkurrenz und Selektion (Abb. 17b-d) von zwei chemischen Wellen zurückzuführen. Obwohl alle Kompartments gleichwertig sind (homogene Oberfläche) und somit alle für die Entstehung von Sauerstoff-Wellen gleichermaßen in Frage kommen, bildet sich schließlich pro Periode nur eine chemische Welle aus, die immer von der gleichen Stelle startet (Bild e-g).

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Strukturbildung auf einer makroskopischen Skala auf einen Konkurrenz- und Selektionsprozeß zurückzuführen ist, wobei Triggergebiete mit hoher $\sqrt{V}$ Trigger mit niedriger $\sqrt{V}$ versklaven und dabei zunehmend größere Gebiete der Oberfläche einnehmen. Bei gleichwertigen Triggern entscheidet der Zufall darüber, welcher von beiden dominiert. Gewinnt ein Trigger zufällig, so bleibt er für längere Zeit auch Sieger. Selbst bei einer

völlig homogenen Oberfläche kommt es zu einer Strukturbildung, die sich mit einem Konkurrenz- und Selektionsprozeß und dem Versklavungs- und Zufallsprinzip erklären läßt. Bei zu hohen CO-Desorptionsparametern koexistieren mehrere Triggerzentren gleichzeitig und deren unkoordinierte Überlagerung führt zum chemischen Chaos. Das Versagen des Versklavungsprinzips ist also hier eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten von chemischer Turbulenz.

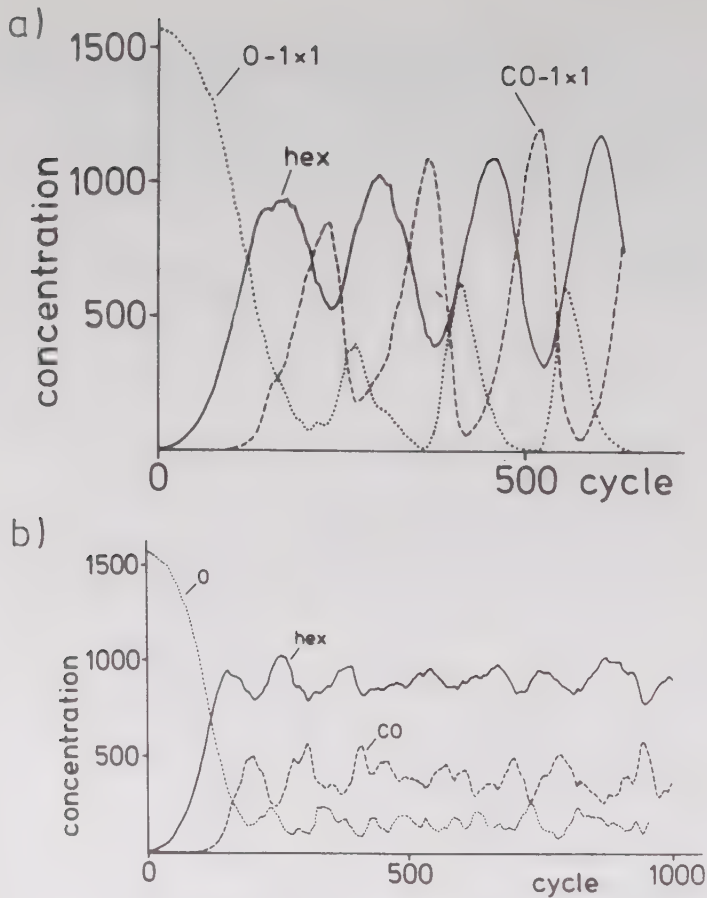


Abb. 16 Konzentrationen von O-1x1, CO-1x1 und hex als Funktion der Zeit. Übergang von chemischer Turbulenz zu regelmäßigen Oszillationen bei einer völlig homogenen Oberfläche. In [130] veröffentlicht.

a) Regelmäßige Oszillationen mit anwachsenden Amplituden ($d_2 = 0.003$).

b) Unregelmäßiges Verhalten bei hohen Desorptionsparametern $d_2 = 0.008$.

Übrige Parameter siehe Anhang A.

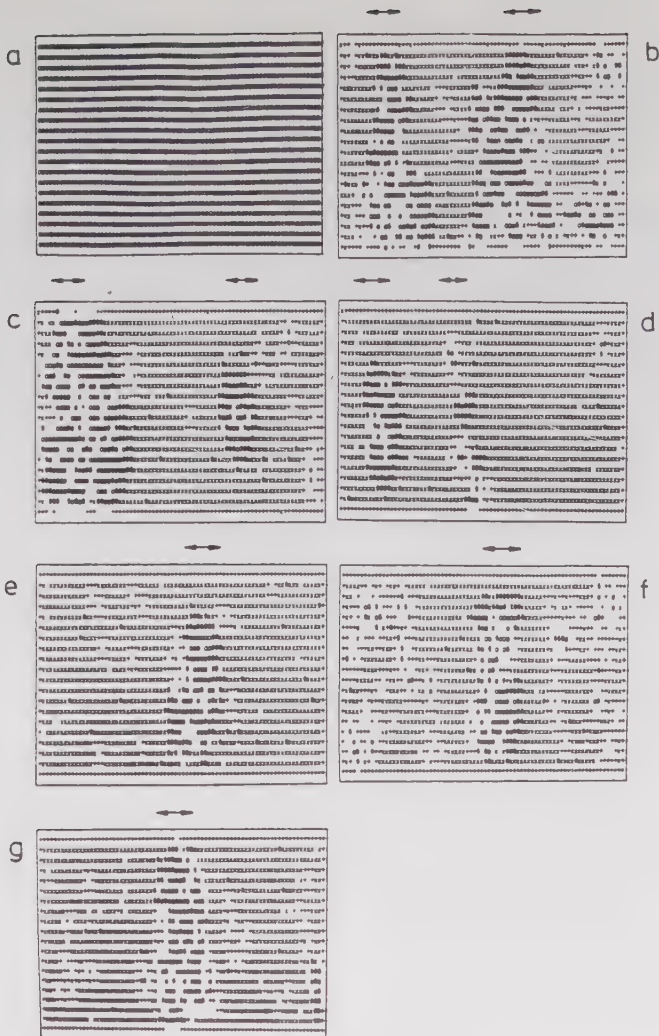


Abb. 17 2D-Plot von Abb. 16a. Nach einem Konkurrenz- und Selektionsprozeß (Bild a-d) bestimmt nur eine chemische Welle das makroskopische Verhalten des Gesamtsystems (Bild e-g).
 Zyklennummern: a = 0, b = 250, c = 385, d = 525, e = 665, f = 785, g = 920.

A.5 Übergang von Ordnung ins Chaos

A. 5.1 Chemische Turbulenz

Chaos wird in höher organisierten biologischen Systemen beobachtet, wie in Hühnerherzzellen [155], in Algen [156], in den Neuronen von Mollusken [157], beim Schleimpilz [158], bei Atmungs- und Herzrhythmus- [155] und neurologischen Störungen [160]. In der unbelebten Natur tritt Chaos beim Dreikörperproblem [161], in elektronischen Schaltungen [162], beim Gunn Oszillator [163], bei Flüssigkeitsbewegungen [164], in der Himmelmechanik [165], im Lorenz-Modell [170-173] und in der Laserphysik [174] auf. Das Bindeglied zwischen belebter und unbelebter Natur stellen chemische und biologische Reaktionen dar. Eine Zusammenfassung der chemischen Reaktionsmodelle ist in [166], zu finden. Das Auftreten von Chaos wurde auch bei der BZ-Reaktion [167], in der multi-enzymatischen Glykolyse [168] und in der Ein-Enzym-Reaktion der Peroxidase [169] untersucht.

Der in Kapitel A.4.3 beschriebene Weg ins Chaos wird in diesem Abschnitt näher untersucht. Mit zunehmender CO-Desorptionsrate (steigender Temperatur) kommt es zum Übergang von regelmäßigen zu chaotischen Oszillationen. Die Oberfläche läßt sich analog zu Abb. 4a in mesoskopische Teilgebiete einteilen, die wie Abb. 8 zeigt, als einzelne Oszillatoren aufgefaßt werden können (Abb. 19a). Eine Kopplung der Oszillatoren liegt dann vor, wenn die "Eigentriggerung" langsamer ist als die Informationsübertragung aus dem Nachbarkompartiment (Abb. 19b). Die Frequenz dieser Oszillatoren nimmt mit steigender Desorptionsrate zu (Abb. 20), bis die einzelnen Oszillationen entkoppeln und unabhängig von der Nachbarschaft werden (Verlust der räumlichen Nachbarschaft) (Abb. 19c). Startet man mit zufälligen Anfangsbedingungen, so kommt es bei bestimmten Parametern ähnlich wie in Abb. 16a, zu einer raumzeitlichen Strukturbildung. Die zunächst unko-

ordinierten Oszillatoren koppeln über einen Konkurrenz- und Selektionsprozeß miteinander und erfassen dabei einen immer größer werdenden Anteil der Oberfläche, bis am Ende eine chemische Welle überlebt, die die ganze Oberfläche versklavt. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 21 verdeutlicht und konnte experimentell bestätigt werden (Abb. 22). Die Anfangsbedingung (Abb. 21a) wurde so gewählt, daß zunächst zwei unabhängige Oszillatoren gegenphasig oszillieren (Abb. 19d). In Abb. 21b befindet sich der linke Halbraum im $O-1 \times 1$ und hex-Zustand, der rechte im $CO-1 \times 1$ -Zustand. In Bild 21c ist es gerade umgekehrt. Beide Bereiche oszillieren gegenphasig und werden durch eine hex-Barriere in der Mitte getrennt, die immer durchlässiger wird und schließlich im Bild d der linken Sauerstoff-Welle erlaubt, die ganze Oberfläche zu erfassen. Alle weiteren Wellen laufen nun von links nach rechts (Bild e-h). Die Wellenfront ist mit einem ausgezogenen Pfeil, das Ende der Welle mit einem gestrichelten Pfeil gekennzeichnet.

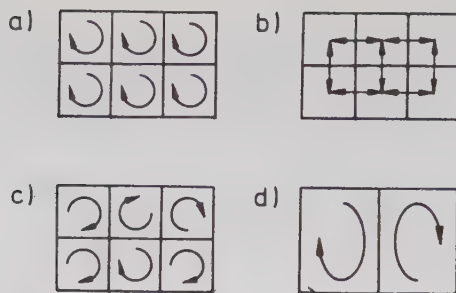


Abb. 19 Die Oberfläche lässt sich in mesoskopische Gebiete (Oszillatoren) einteilen (a), die miteinander in Wechselwirkung treten (b), oder völlig unabhängig von einander oszillieren (c). In (d) oszillieren die beiden Teilgebiete der Oberfläche gerade gegenphasig.

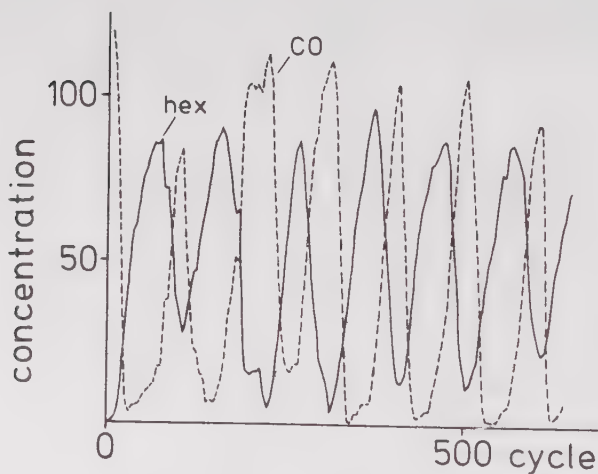


Abb. 20 Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen eines mesoskopischen Oszillators: Summation über 121 Komponenten von 680. Die erhöhte CO-Desorptionsrate $d_2 = 0.005$ im Vergleich zu Abb. 16a hat eine Zunahme der Frequenz zur Folge.

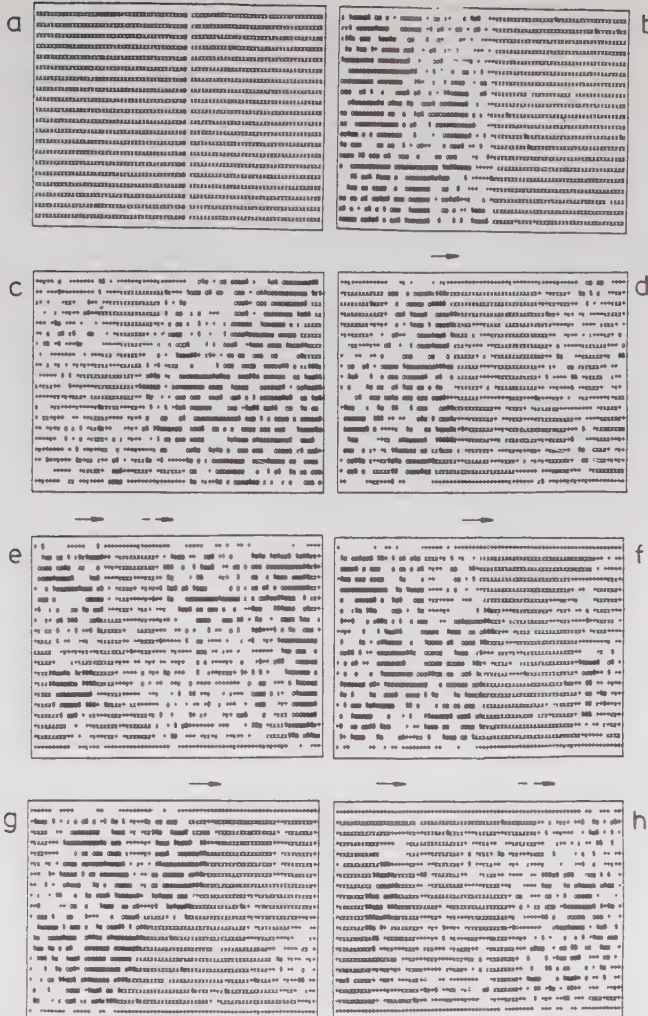


Abb. 21 2D-Plot zur Verdeutlichung der Stukturbildung. Unabhängige oszillierende Bereiche (b, c) koppeln über eine Sauerstoff-Welle d). Makroskopisch beobachtet man regelmäßige Oszillationen, die mit der Ausbreitung einer chemischen Welle von links nach rechts verbunden sind (d, e, f, g, h). Zyklennummern: a = 0, b = 60, c = 120, d = 190, e = 265, f = 475, g = 615, h = 700 (wie Abb. 16, $d_2 = 0.002$).

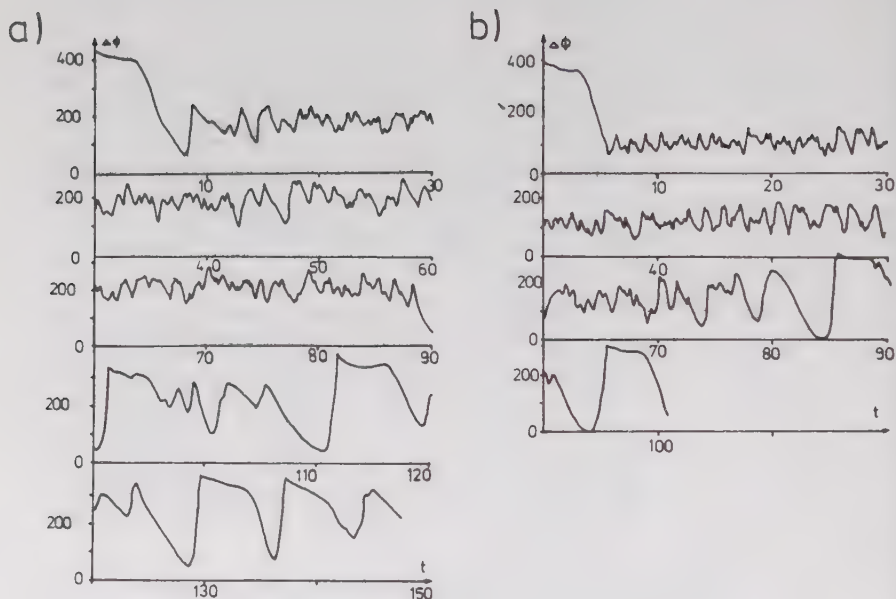


Abb. 22 Experimentelle Kurve für den $\Delta\phi$ -Verlauf als Funktion der Zeit t [min]. Die Oszillationen werden mit zunehmender Zeit regelmäßiger, da immer mehr Einzeloszillatoren über Sauerstoffwellen miteinander koppeln. Aus [120] entnommen.

a) $P(O_2) = 8 \times 10^{-5}$ Torr, $P(CO) = 5 \times 10^{-6}$ Torr,
 $T = 476$ K

b) $P(O_2) = 7.9 \times 10^{-5}$ Torr, $P(CO) = 6 \times 10^{-6}$ Torr,
 $T = 476$ K

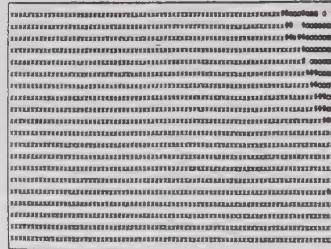
A.5.2 Periodenverdopplung

Der Universalitätscharakter der Periodenverdopplung wurde erstmals von M. J. Feigenbaum entdeckt [175]. Grundlegende Arbeiten zur Periodenverdopplung findet man in [176, 177], der Einfluß von Fluktuationen wird in [178-184] diskutiert.

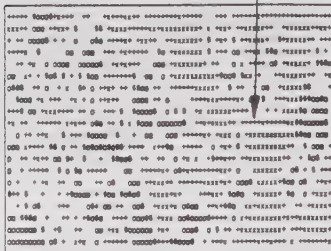
In Abb. 23 wurde ein Trigger am rechten Rand mit hoher CO-Desorptionsrate (hohe Frequenz) angenommen. Vom Triggergebiet ausgehend breitet sich eine chemische Welle von rechts nach links aus (Bild 35). Die Aussendung der zweiten Sauerstoffwelle erfolgt zu früh (Bild 230), so daß sie wegen noch vorhandener hex-Reste (Pfeil) nicht die ganze Oberfläche erfassen kann (Zyklus 235, Pfeil). Erst die dritte Welle verhält sich so wie die erste (Zyklus 400) und das Verhalten wiederholt sich (Bild 560). In den integralen Kurven (Abb. 24) ist ein großer Peak gefolgt von einem kleinen Peak (Pfeil) für $O-1 \times 1$ und $CO-1 \times 1$ zu erkennen. Diese Periodenverdopplung kann auch im Experiment (Abb. 25) beobachtet werden.

Selbst bei einem völlig chaotischen Zeitverlauf im Triggergebiet (Abb. 26a) können regelmäßige Oszillationen entstehen (Abb. 26b). Der Trigger kann nur dann eine chemische Welle aussenden, falls die Oberfläche bereit ist, eine Sauerstoffwelle aufzunehmen. Dieses "Fenster im Chaos" ist ein generelles Phänomen und wird auch in anderen Systemen der Natur beobachtet.

Zyklus : 23



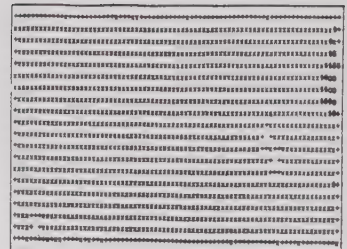
Zyklus : 220



Zyklus : 233



Zyklus : 409



Zyklus : 568

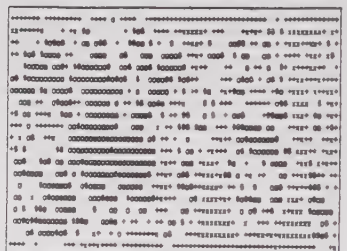


Abb. 23 2D-Plot für 1 Trigger Regime am rechten Rand mit hoher CO-Desorptionsrate. Nur jede zweite Welle erfaßt die ganze Oberfläche. Parameter siehe Anhang A.

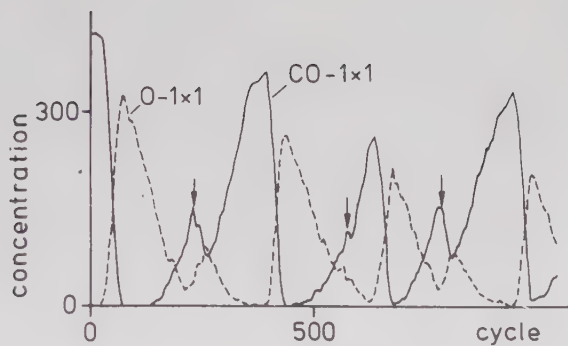


Abb. 24 Periodenverdopplung beim zeitlichen Verlauf von O-1x1 und CO-1x1 für Abb. 23.

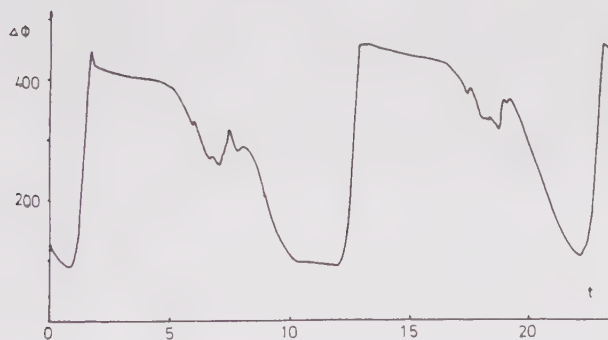


Abb. 25 Periodenverdopplung im Experiment. $\Delta\phi$ als Funktion der Zeit [min]. Aus [120] entnommen.

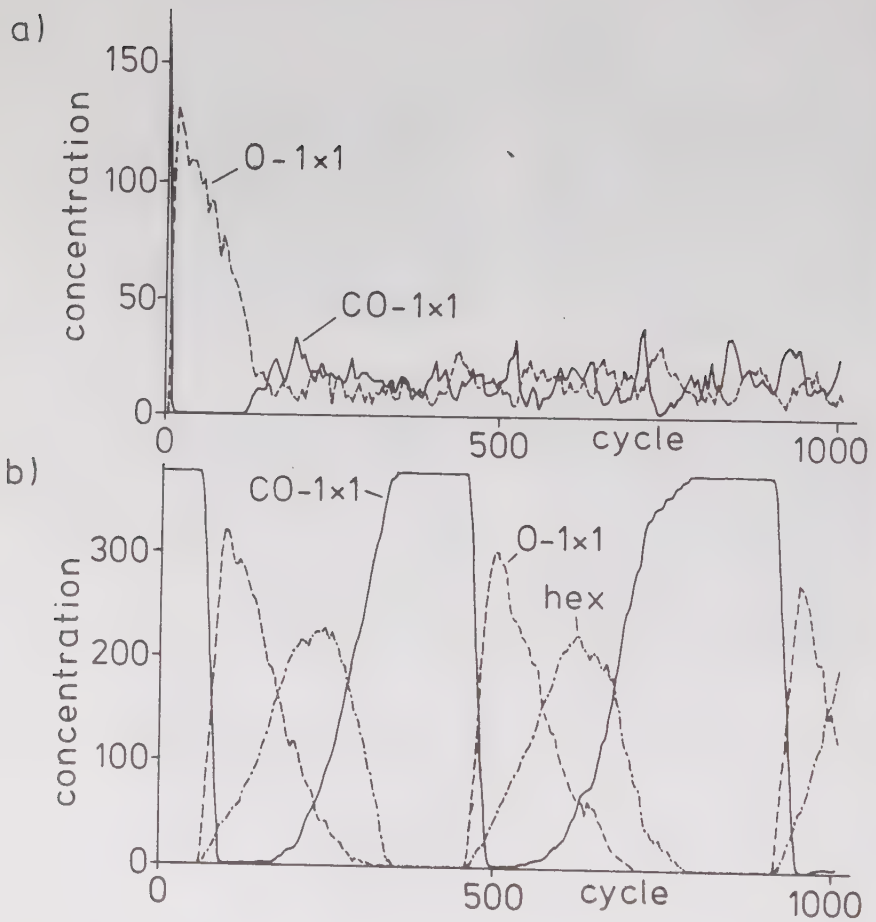


Abb. 26 a) Chaotischer Zeitverlauf im Triggergebiet.
b) Regelmäßige Oszillationen auf der übrigen Oberfläche.

A.5.3 Externe periodische Störungen

Da sowohl experimentelle als auch theoretische Ergebnisse für die meisten Parameterkombinationen irreguläre Oszillationen lieferten, wurde der Versuch unternommen, den Übergang von aperiodischen zu periodischen Oszillationen durch sinusförmige Änderung der äußeren Bedingungen zu erreichen. Durch Modulation der Betriebstemperatur T (Abb. 27c) erfolgt ein Übergang von unregelmäßigen (Abb. 27a) zu regelmäßigen Oszillationen mit gleichzeitigem Amplitudenanstieg für die CO- und Sauerstoff-Bedeckung (Abb. 27b).

Die Amplituden der Oberflächenbedeckungen haben nahe der Eigenfrequenz ($\tau = 100$) ein Maximum (Abb. 28) und fallen links und rechts davon ab.

Die Phasenverschiebung zwischen Modulation und chemischen Oszillator zeigt die Charakteristik einer erzwungenen Schwingung (Abb. 29). Diese chemische Resonanz ist für das harmonische Entrainement am deutlichsten ausgeprägt.

Durch Variation der Periode des äußeren Taktgebers (τ_{mod}) über einen großen Bereich ergibt sich ein qualitativ neues Verhalten: Die Frequenz der Oszillation entspricht nicht mehr der Modulationsfrequenz (Abb. 30). Mitnahmebereiche für subharmonisches und superharmonisches Entrainement sind verknüpft mit sehr kleinen bzw. großen τ_{mod} . Abb. 31 zeigt die zugehörigen Zeitkurven für subharmonisches ($1/3$, $1/2$) und 2 superharmonisches Entrainement. Für sehr große Erregungsfrequenzen ($\tau = 30$) ist das System nicht mehr in der Lage, dem schnellen Trigger zu folgen. Nur jedes dritte Temperaturmaximum (Pfeile) führt zu einer Abreaktion der CO-1x1-Struktur (Abb. 31a). Bei einer Erregerfrequenz von $\tau = 50$ findet man $1/2$ subharmonisches Verhalten (Abb. 31b). Abb. 31c zeigt das Verhalten bei $\tau = 180$. In jeder Oszillationsperiode des Modulators (Pfeile) erscheint ein zweites

Maximum der Sauerstoffbedeckung. Die Frequenz des Oszillators ist deswegen doppelt so groß wie die Frequenz des Modulators.

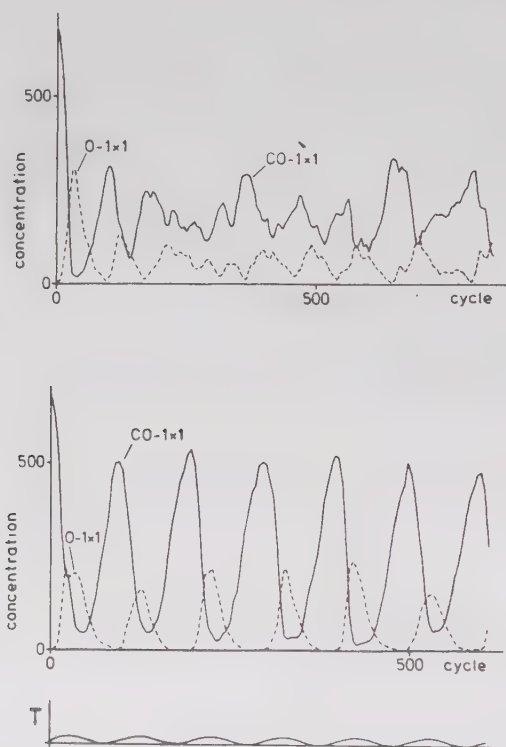


Abb. 27 a) Variation der Oberflächenbedeckungen von Sauerstoff (O-1x1) und Kohlenmonoxid (CO-1x1) als Funktion der Zeit. Parameter siehe Anhang A. Ohne äußere Modulation beobachtet man unregelmäßiges Verhalten.

b) Regelmäßige Oszillationen von O-1x1 und CO-1x1 bei äußerer Temperaturmodulation. $T_{\text{mod}} = 100$.

c) Sinusartige Änderung der Kristalltemperatur d_2 mit der Periode $T_{\text{mod}} = 100$.

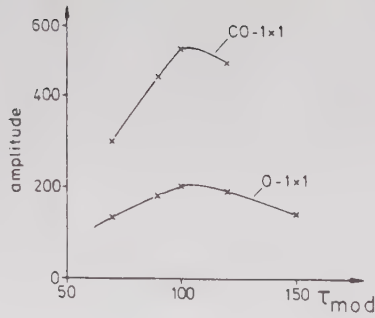


Abb. 28 Amplitudenresonanz für CO-1x1 und O-1x1 in der Nähe von $\tau_{mod} = 100$.

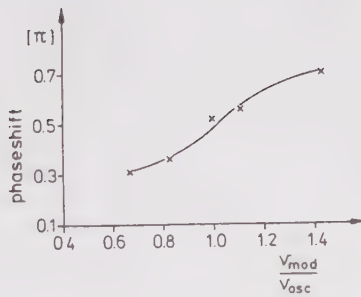


Abb. 29 Phasenverschiebung zwischen Modulation und chemischer Oszillation als Funktion von $\frac{V_{mod}}{V_{osc}}$. Das Verhalten ähnelt einer erzwungenen Schwingung.

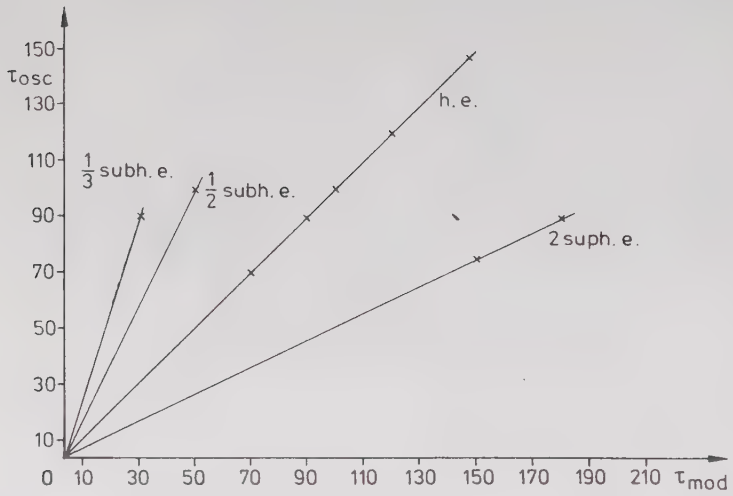
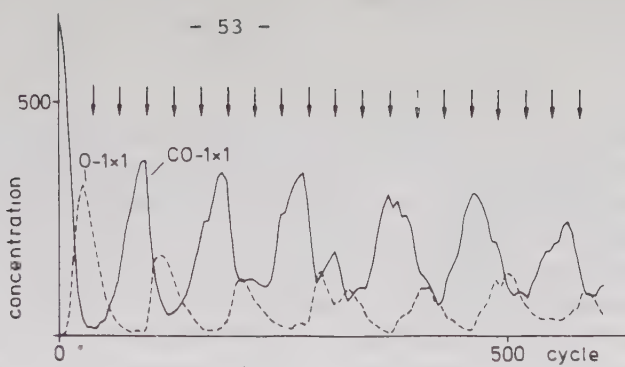
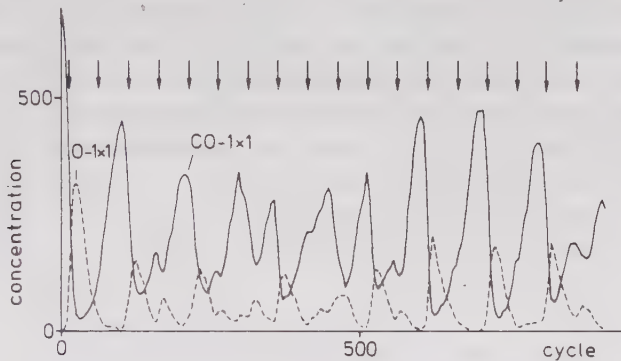


Abb. 30 Harmonisches Entrainement, subharmonisches und superharmonisches Verhalten als Funktion der Periode der Modulation τ_{mod} .

a)



b)



c)

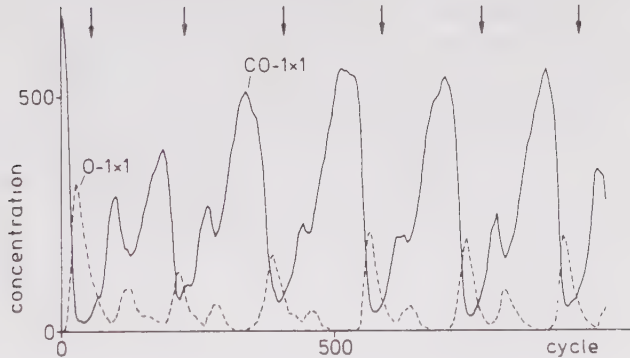


Abb. 31 a) $1/3$ subharmonisches Entrainment bei Temperaturmodulation mit $\tau_{\text{mod}} = 30$. (Pfeile: Maximum der Temperatur).
 b) $1/2$ subharmonisches Entrainment bei Temperaturmodulation mit $\tau_{\text{mod}} = 50$.
 c) 2 superharmonisches Entrainment bei Temperaturmodulation mit $\tau_{\text{mod}} = 180$.

Experimentell wurde das Phänomen der Periodenverdopplung bei der katalytischen CO-Oxidation zum erstenmal in [120] beobachtet (Abb. 32). Weitere Untersuchungen [185] zeigten, daß bereits sehr kleine Druck- bzw. Temperaturschwankungen ausreichen, um das System zu synchronisieren. Dies konnte theoretisch bestätigt werden. Bei 500K entspricht eine Temperaturmodulation von 3K einer Änderung der CO-Desorptionsrate von 25%. Die Temperaturabhängigkeit aller anderen Konstanten ist kleiner und verursacht nur eine Verschiebung der absoluten Lage der Eigenfrequenz. Überraschenderweise kommt es selbst bei sehr kleinen Temperaturmodulationen (3K) mit zunehmender Modulationsfrequenz zum Übergang von harmonischen Entrainment $\nu_{osc} = \nu_{mod}$ (Abb. 33) zu 1/2-subharmonischen Entrainment ($\nu_{osc} = 1/2 \nu_{mod}$, Abb. 34), ähnlich zur experimentellen Situation.

Der Mechanismus dieses Übergangs konnte durch Simulationen geklärt werden und ist in Abb. 35 erläutert. In jedem CO-Desorptionsmaximum entsteht eine oder mehrere Sauerstoffwellen. Bei hohen Modulationsfrequenzen wird die Ausbreitung jeder zweiten Welle verhindert, da das Zeitintervall zu kurz ist um eine genügend hohe CO-1x1-Konzentration auf der Oberfläche zu erzeugen. In Abb. 35a entstehen zwei Sauerstoffwellen (Kreise), die große Teile der Oberfläche erfassen (Bild b). Etwas später wird eine weitere Welle am linken Rand gebildet (kleiner Kreis), deren Ausbreitung durch das große umrandete Gebiet blockiert wird, da dieses keine für die Ausbreitung notwendige CO-1x1-Zustände (x) enthält. Erst durch die Wiederherstellung der CO-1x1-Struktur (Bild d) ist die Oberfläche in der Lage, die Ausbreitung von weiteren Sauerstoff-Wellen zu erlauben.

Die Phasenverschiebung zwischen Modulation und chemischem Oszillator (Abb. 36b) stimmt auch hier sehr gut mit dem experimentellen Ergebnis überein (Abb. 36a). Analog zu Abb. 30 wurden Mitnahmebereiche für subharmonisches und superharmonisches Entrainment gefunden (Abb. 37).

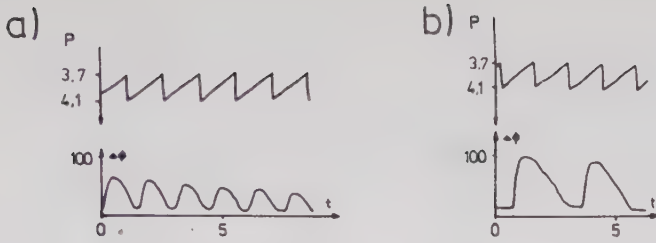


Abb. 32 Experimentelle $\Delta\phi$ Kurven bei äußerer Druckmodulation, aus [120] entnommen.

- a) harmonisches Entrainment
b) $1/2$ -subharmonisches Entrainment

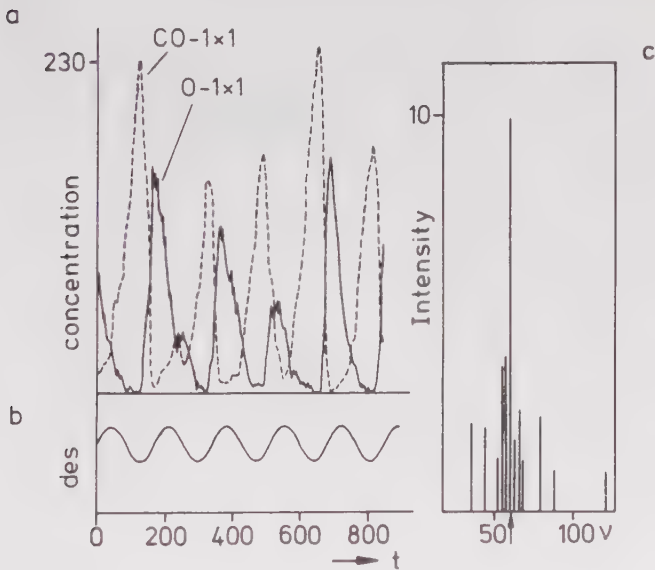


Abb. 33 Zeitliche Veränderung von CO-1x1 und O-1x1 (a) bei periodischer Temperaturmodulation. (b) mit $\nu_{\text{mod}} = 59$. Das Maximum im Frequenzspektrum (c) einer längeren Zeitserie stimmt mit der erregenden Frequenz überein (Pfeil).

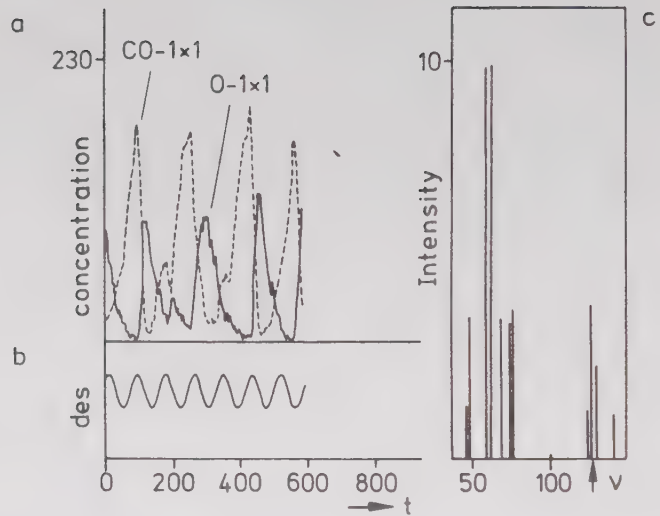
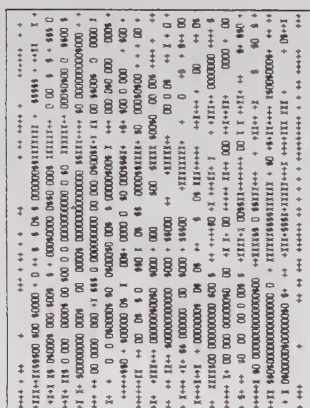
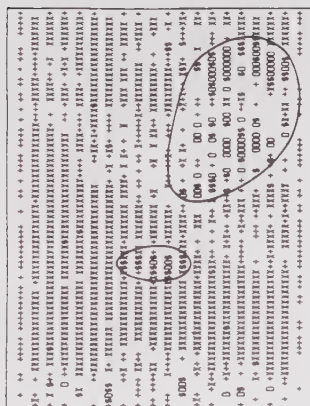


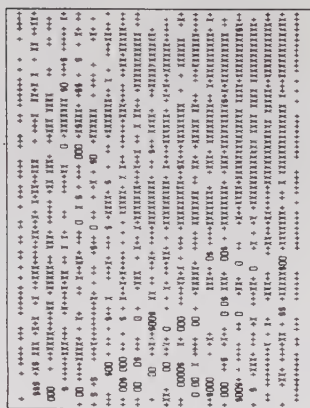
Abb. 34 Wie Abb. 33 mit $\nu_{\text{mod}} = 118$ (b). Die Modulationsfrequenz (Pfeil) ist doppelt so hoch wie die Hauptfrequenz der Zeitserie. Parameter siehe Anhang A.



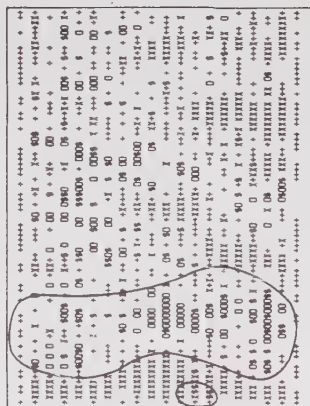
b)



d)



c)



e)

Abb. 35 Oberflächen-Plot zu Abb. 34 zu verschiedenen Zeiten.
Das große umrandete Gebiet in c) blockiert die
Ausbreitung der Sauerstoffwelle, die am linken
Rand startet (kleiner Kreis).

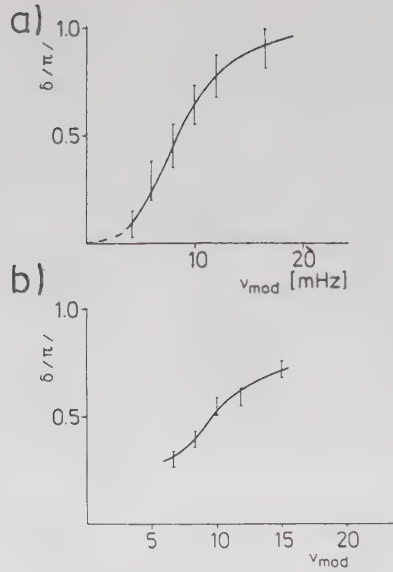


Abb. 36 a) Experimentelle Phasenverschiebung.
Aus [186] entnommen.
b) Phasenverschiebung im Modell.

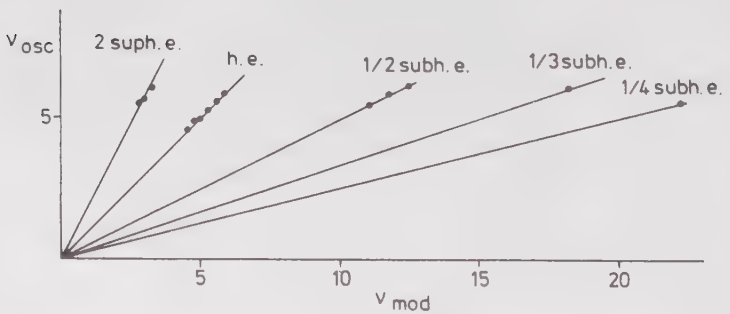


Abb. 37 Harmonisches Entrainement, subharmonisches und superharmonisches Verhalten als Funktion der Frequenz der Modulation ν_{mod} .

A.6 Quantitative Aspekte

A.6.1 Oszillationsbedingungen

Das Auftreten von Oszillationen hängt von den externen experimentellen Bedingungen (p_{O_2} , p_{CO} , T) ab [120, 185, 187]. Abbildung 38 zeigt einen Vergleich zwischen dem experimentellen (a) und dem berechneten Oszillationsgebiet (b). Nur in der Mitte, oberhalb eines kritischen CO- und Sauerstoffdruckes treten Oszillationen auf, die nach oben hin offen sind.

Bei zunehmendem CO-Druck und konstantem Sauerstoffdruck wird das oszillatorische Verhalten von einer stabilen CO-bedeckten Fläche abgelöst. Der Mechanismus dieses Übergangs ist in Abbildung 39a näher untersucht. Das Wachstum der ständig neu entstehenden Sauerstoffwellen (Pfeile) wird durch CO-Adsorption in der Reaktionszone stark behindert und hat zur Folge, daß die Sauerstoffwellen sehr stark gedämpft werden.

Bei abnehmendem CO-Druck erreicht man in Abb. 38 die untere Bereichsgrenze, die durch den CO-desorptionsgesteuerten Phasenübergang $hex \rightarrow 1 \times 1$ festgelegt ist (Abb. 39b). Die CO-Konzentration auf der Oberfläche ist auf Grund des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts zu gering, um den Phasenübergang zu ermöglichen. Die entstehenden CO- 1×1 -Bereiche (x) (Bild 320) sind zu klein und nicht zusammenhängend (Pfeile), so daß die Ausbreitung von Sauerstoff (Bild 385) auf lokale Gebiete beschränkt bleibt (Pfeile).

In Abbildung 40 und 42 wird die Temperaturabhängigkeit dieses Übergangs näher untersucht. Mit zunehmender Temperatur (CO-Desorption: d_1 , d_2) nimmt die Anzahl der CO-bedeckten 1×1 -Plätze ab und die Zahl der hex-Plätze zu. Die Grenze zwischen den 1×1 - und hex-Gebiet (Abb. 42) hängt in einer

logarithmischen Darstellung linear von $1/T$ ab. Experimentelle Ergebnisse (Abb. 42b) bestätigen diesen Zusammenhang.

Das Einsetzen von Oszillationen (Punkte) fällt mit dem Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ zusammen (Abb. 41). Dies kann zum Beispiel durch die Absenkung der Temperatur (Abb. 43) erreicht werden, die den Abbau der hex-Phase (Pfeil) und den Aufbau der $\text{CO-}1 \times 1$ bewirkt, die die Voraussetzung für den Aufbau der Sauerstoffphase ($\text{O-}1 \times 1$) ist. Abbildung 43b und c) zeigen die dazugehörigen experimentellen Kurven für die $\text{CO-}1 \times 1$ und hex [120]. Nach Erreichen eines stationären Zustands (A) wird durch Temperaturabsenkung auf Kosten der hex-Phase (Pfeil) zusätzlich $\text{CO-}1 \times 1$ gebildet, die wie in a) die Voraussetzung für das Einsetzen der Oszillationen schafft.

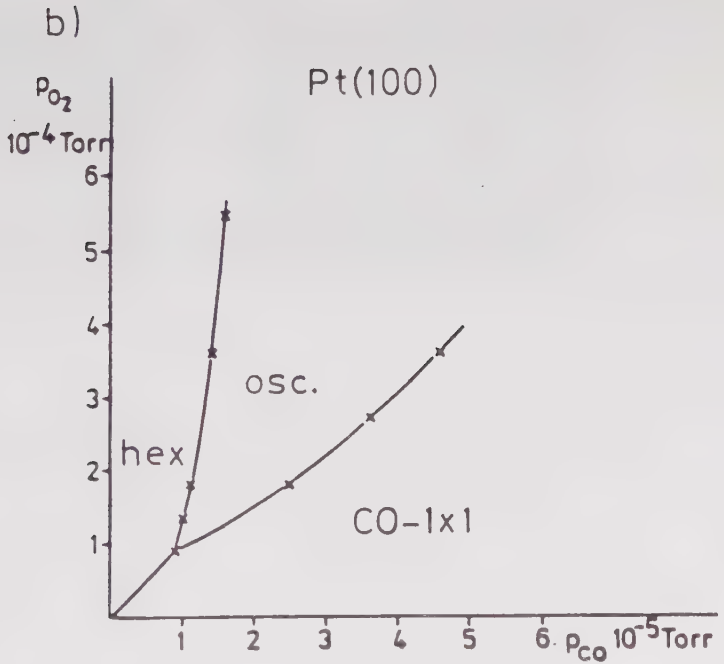
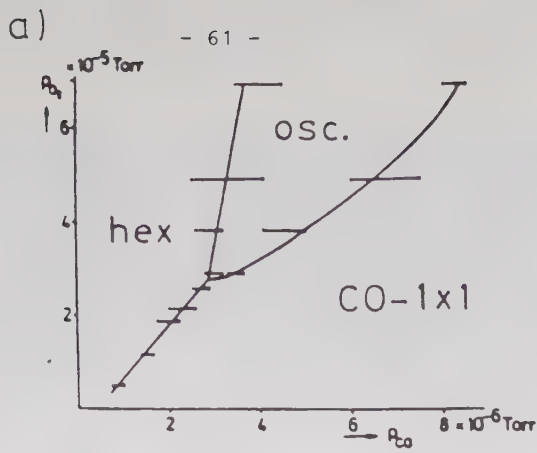


Abb. 38 a) Experimenteller Oszillationsbereich für $T = 480\text{K}$.
Aus [185] entnommen.

b) Berechneter Oszillationsbereich für $T = 480\text{K}$.

p_{O_2} und p_{CO} wurden aus a_1 und a_3 berechnet. Erläuterung und Parameter siehe Anhang A.

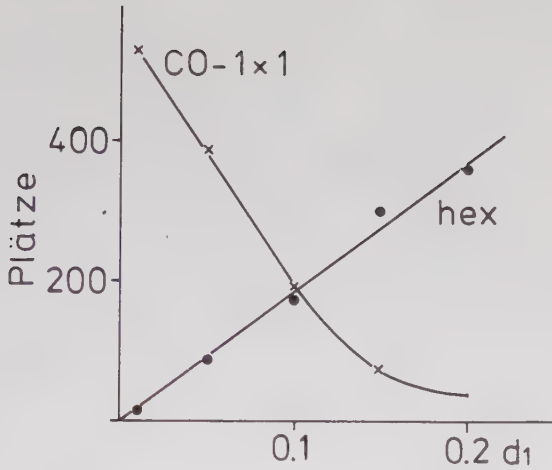


Abb. 40 Anzahl der CO-1x1- und hex-Plätze als Funktion der CO-Desorptionsrate d_1 ($d_1 = d_2$) (Parameter siehe Anhang A).

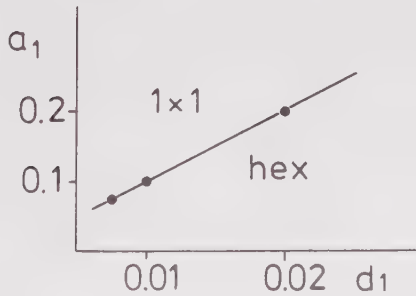


Abb. 41 Das Einsetzen der Oszillationen (•) fällt mit dem Phasenübergang hex $\rightarrow$ 1x1 zusammen. a_1 ist proportional zum CO-Druck. Erläuterung und Parameter siehe Anhang A.

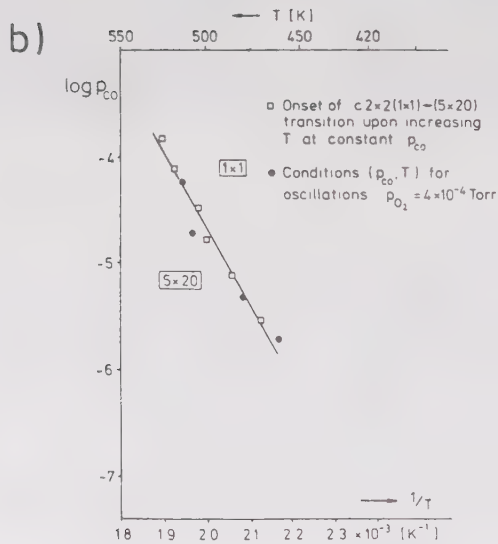
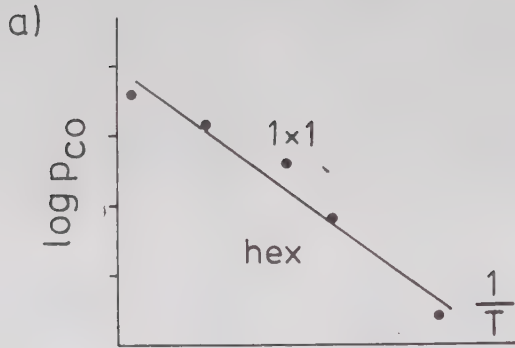


Abb. 42 a) p_{CO} (a_1) als Funktion von $1/T$ beim Übergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ (Parameter siehe Anhang A).
b) Experimentelles Ergebnis aus [125] entnommen. ($5 \times 20 \triangleq \text{hex}$).

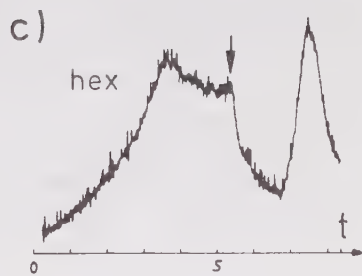
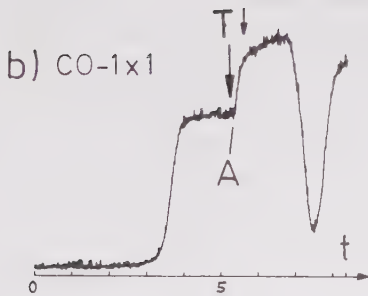
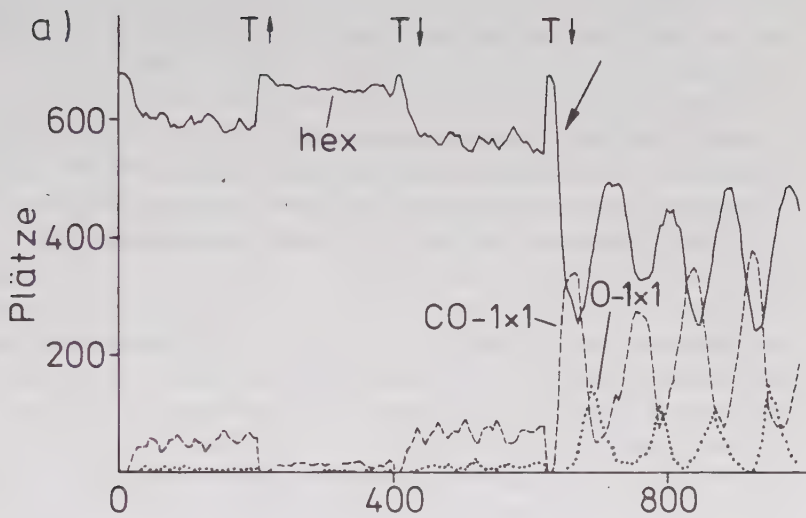


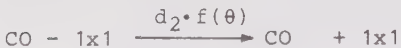
Abb. 43 Übergang zu periodischen Verhalten durch Absenkung der Temperatur (Pfeil) im Modell (a) und im Experiment (b, c) (aus [120] entnommen). Parameter siehe Anhang A.

A.6.2 Wellengeschwindigkeit

Der wesentliche Unterschied zwischen einem früher entwickelten Differentialgleichungs-Modell (vgl. Kapitel A.10.1) und dem in dieser Arbeit beschriebenen Zellautomatenmodell liegt in der räumlichen Kopplung der einzelnen Kompartments. Während räumliche Strukturen beim Differentialgleichungs-Modell nur durch die CO-Diffusion zustande kommen, reicht beim Zellautomaten die reaktive Wechselwirkung aus.

Die Berücksichtigung der Oberflächendiffusion im Zellautomatenmodell führt nicht zu qualitativen Veränderungen, sondern erhöht lediglich die Wellengeschwindigkeit und die Breite der Reaktionszone. Mit steigender CO-Diffusion d_{CO} nimmt die Wellengeschwindigkeit zu (Zeit t nimmt ab in Abb. 44a) und die Größe der Reaktionszone, gemessen an der Anzahl der freien 1×1 -Plätze, zu (b).

Experimentell nimmt die CO-Desorptions-Konstante von der 1×1 (d_2) mit der CO-Bedeckung zu (vgl. Tab. 5 im Anhang A). Auch dieser quantitative Zusammenhang kann im Modell berücksichtigt werden.



$f(\theta)$: steigt linear mit der CO-Bedeckung an.
(Lineare Interpolation zwischen den beiden Werten aus Tab. 5 im Anhang A.
 θ wird auf eine 5×5 Matrix bezogen).

Als Folge davon beobachtet man eine höhere Wellengeschwindigkeit, die auf die Superposition und Kooperation einer großen (A) mit einer kleineren (B) in Abb. 45 zurückzuführen ist.

Quantitativ hängt die Wellengeschwindigkeit nicht nur von

der CO-Desorptionswahrscheinlichkeit, sondern auch von der Größe der Oberfläche ab (Abb. 46). Es wurden Rechnungen mit 20×39 , 20×78 und 20×312 Kompartments für verschiedene Desorptionsparameter durchgeführt (Abb. 46). Bei $d_2 = 0$ ist die Wellengeschwindigkeit unabhängig von der Größe, d.h. die Zeit t , die die chemische Welle benötigt, ist proportional zu der zurückgelegten Strecke. Mit zunehmenden d_2 -Werten nimmt die Zeit t ab (Wellengeschwindigkeit steigt). Besonders interessant ist der Parameterbereich bis 0.005, in dem sich regelmäßige chemische Wellen ausbilden. Obwohl der zurückgelegte Weg achtmal so groß ist, wenn man zwei Rechnungen mit 39 bzw. 312 Kompartments miteinander vergleicht, nimmt die dazu benötigte Zeit nur um den Faktor zwei zu. Die Wellengeschwindigkeit steigt also um das Vierfache an. Der Grund dafür ist das geänderte Konkurrenz- und Selektionsverhalten. Mit zunehmender Größe wird die Entstehung von weiteren Wellen immer weniger unterdrückt und die Überlagerung führt zu einer erhöhten integralen Wellengeschwindigkeit (vgl. Abb. 45).

Weitere Rechnungen mit einer torusförmigen Oberfläche zeigen, daß obwohl kein Drehsinn ausgezeichnet ist, sich eine rotierende chemische Welle ausbildet, deren Wellengeschwindigkeit quantitativ mit Abb. 46 übereinstimmt. Analog zu Kap. A.4.2 bewirken kritische Fluktuationen eine Symmetriebrechung und führen entweder zu einer Welle die im Uhrzeigersinn oder gegen den Uhrzeigersinn rotiert. Ganz ähnliche Resultate wurden auch mit einem räumlichen Lotka-Volterra-Modell erzielt [192].

Abb. 46 stellt einen Zusammenhang zwischen der Größe des Kristalls und der Wellengeschwindigkeit her. Eine Extrapolation der Wellengeschwindigkeit auf makroskopische Dimensionen, wie sie im Experiment auftreten, ergibt eine Übereinstimmung innerhalb der experimentellen und theoretischen Fehlergrenzen von berechneter und gemessener Wellengeschwin-

digkeit. Für die Erklärung der Wellengeschwindigkeit von chemischen Mustern spielt also neben Konkurrenz- und Selektionsprozessen auch das Prinzip der Kooperation eine wesentliche Rolle.

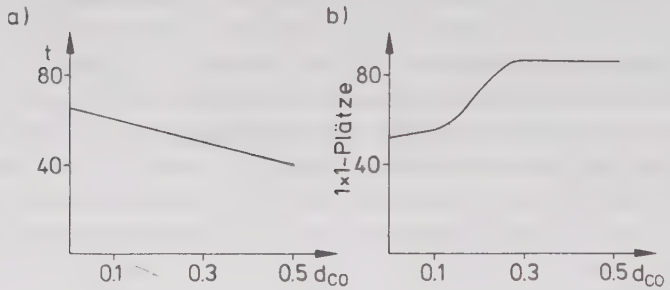


Abb. 44 Wellengeschwindigkeit (Zeit t) (a) und Anzahl der 1x1-Plätze (b) als Funktion der CO-Diffusion d_{CO} . Parameter siehe Anhang A.

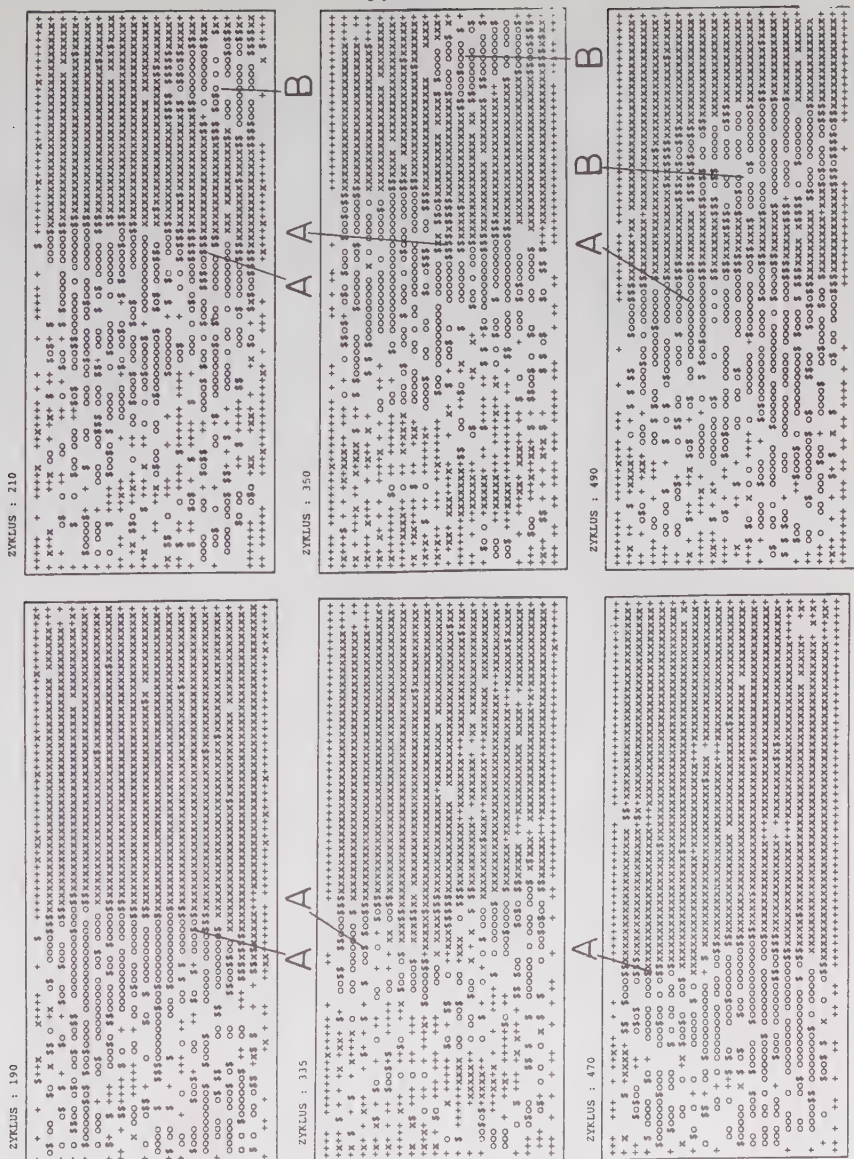


Abb. 45 Oberflächen-Plot für 20x78 Kompartments mit $d_2 = 0.003$. Die Kooperation und Überlagerung von einer großen (A) und einer kleinen Welle (B) führt zu einer erhöhten Wellengeschwindigkeit. (Tab. 1).

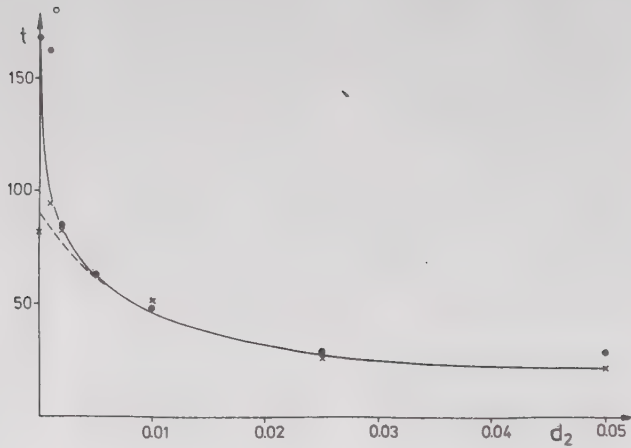


Abb. 46 Zeit t , die die chemische Welle benötigt, um die Strecke 39 (X), 78 (●) bzw. 312 (o) Längeneinheiten zurückzulegen. Als Funktion der CO-Desorptionsrate d_2 aufgetragen. Parameter siehe Anhang A.

A.6.3 Temperatureinflüsse

Alle bisherigen Rechnungen und Überlegungen gingen davon aus, daß die bei der Reaktion freiwerdende Wärme von dem Platinkristall so schnell abgeführt wird, daß keine nennenswerte Temperaturerhöhung eintritt. Bei kleinen Umsatzraten (niedrigen Drücken) ist dies sicherlich eine vernünftige Annahme und konnte in [120] auch experimentell nachgewiesen werden. In Experimenten mit hohen Umsatzraten gilt die Annahme jedoch nicht mehr [188]. Um den Einfluß einer Temperaturveränderung im Modell zu untersuchen, wurde die freiwerdende Reaktionswärme qualitativ berücksichtigt. (Erläuterung siehe Anhang A).

In Abb. 47 ist dem Oberflächen-Plot ein Temperaturprofil der Oberfläche gegenübergestellt. Die chemische Welle (a) wird von einer Temperaturwelle (b) begleitet. Aufgrund der erhöhten Temperatur in der Reaktionszone (Wellenfront) kommt es zu einer verstärkten CO-Desorption und damit zu einer Erhöhung der Wellengeschwindigkeit.

Im Gegensatz zu Oszillation bei niedrigen Drücken gibt es bei hohen Umsatzraten Oszillationen auf Oberflächen, die keine Rekonstruktion aufweisen. Es stellt sich also die Frage, ob die Temperaturänderung die Rolle des Phasenübergangs $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ übernehmen kann. Abb. 48 zeigt eine Rechnung ohne Phasenübergang. Die Oszillationen kommen alleine durch die Temperaturänderung der Oberfläche zustande: Bei niedriger Temperatur und einer sauerstoffbedeckten Fläche verdrängt CO durch Abreaktion den Sauerstoff. Die durch die Reaktion verursachte Temperaturerhöhung bewirkt eine erhöhte CO-Desorption. Der Sauerstoff besetzt nun wieder die freigewordenen Oberflächen-Plätze und drosselt somit die Reaktion. Nach erfolgter Abkühlung beginnt der Zyklus von neuem. Die freiwerdende Reaktionswärme bei hohen Umsätzen könnte also eine ähnlich zentrale Rolle spielen wie der Phasenübergang bei niedrigen Drücken (Abb. 49).

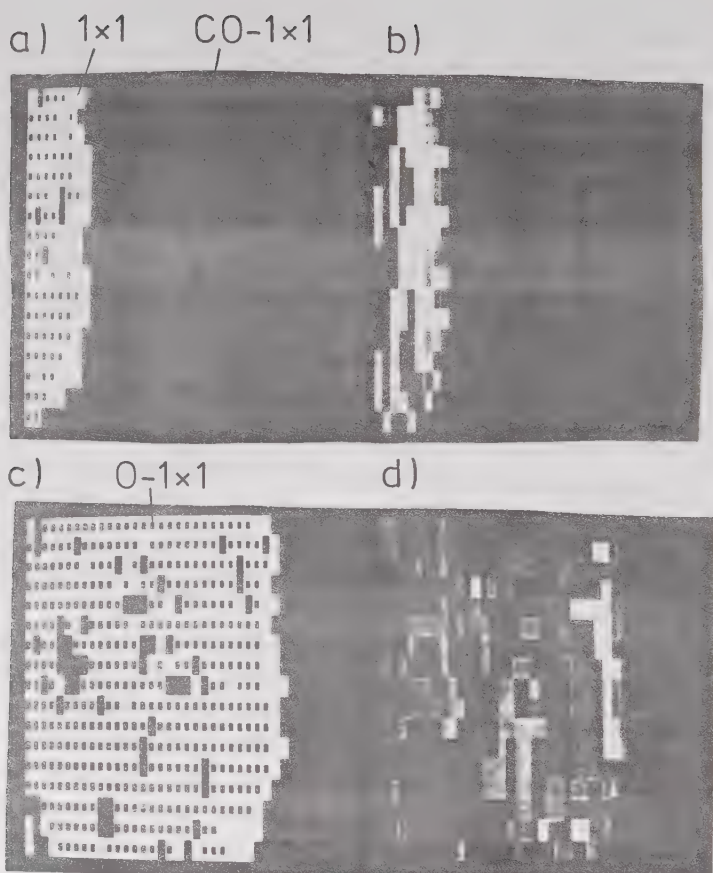


Abb. 47 2D-Plot (a und c) mit Temperaturprofil (b und d) der Oberfläche. Die chemische Welle wird von einer Temperaturwelle begleitet. Die Temperatur nimmt mit zunehmender Helligkeit zu. (Siehe auch Anhang A).

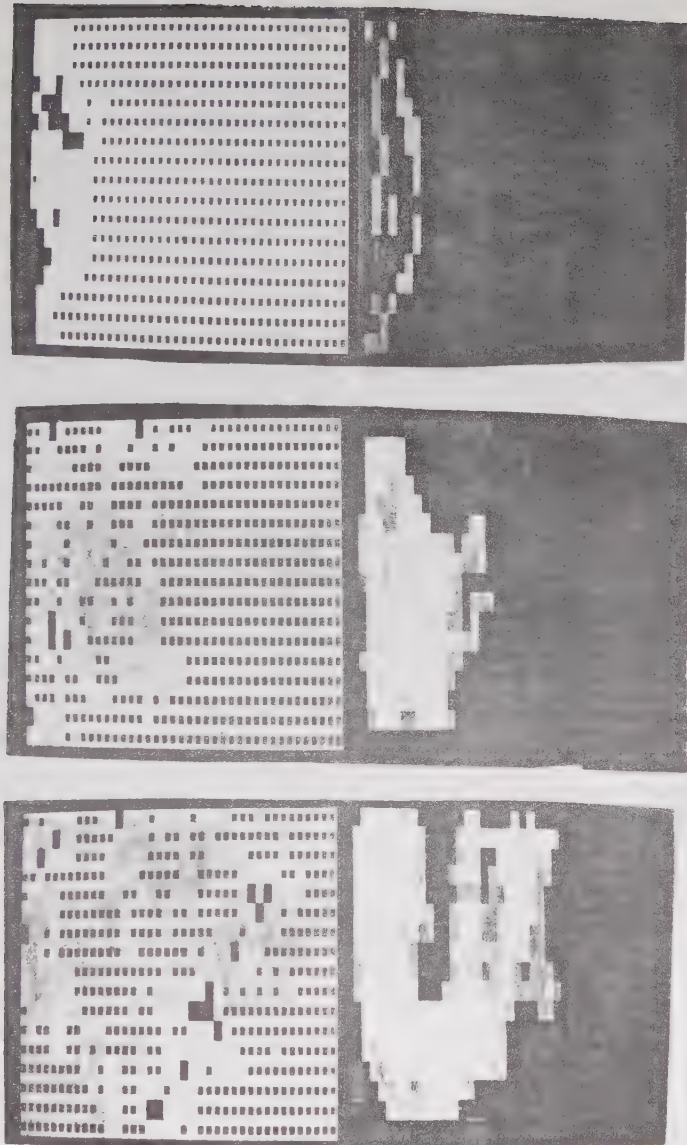


Abb. 48 Temperaturoszillationen.
Erläuterung siehe Abb. 47.

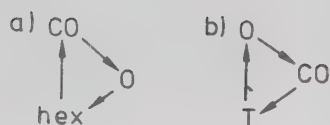


Abb. 49 Analogie zwischen Phasenübergang und Temperaturerhöhung.

- a) Bei niedrigen Drücken (kleine Umsatzraten) ist der Phasenübergang ein wesentlicher Teilschritt bei den Oszillationen.
- b) Bei hohen Umsatzraten könnte die Temperaturerhöhung die Rolle des Phasenübergangs übernehmen.

A.6.4 Mesoskopisches und mikroskopisches Modell

Das Modell kann sowohl mikroskopisch als auch mesoskopisch interpretiert werden. Die wichtigsten Änderungen der Transformationsregeln beschränken sich auf den Phasenübergang und die Sauerstoff-Adsorption.

A.6.4.1 Phasenübergang

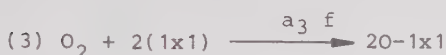
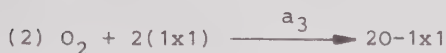
Um den Phasenübergang auf einer mikroskopischen Skala zu simulieren, wurde ein quadratisches Gebiet mit 9 Ad-Plätzen ($n = 9$) betrachtet.

$$\begin{array}{ccc} n(1 \times 1) & \xrightarrow{h} & n(\text{hex}) \\ & \text{CO}_{\text{krit}} = 0.32 & \\ & \text{O}_{\text{krit}} = 0.4 & \end{array}$$

Die 1×1 -Fläche wandelt sich mit der Wahrscheinlichkeit h in die hex-Struktur um, falls der Bedeckungsgrad auf der 1×1 unter einen kritischen Wert fällt (vgl. Tab. 5: $\text{CO}_{\text{krit}} = 0.32$, $\text{O}_{\text{krit}} = 0.4$). Abbildung 50 zeigt, daß das qualitative Verhalten durch die Änderung der Phasenübergangsregel nicht beeinflusst wird.

A.6.4.2 Sauerstoffadsorption

Experimentell hängt der Haftkoeffizient von Sauerstoff sehr stark von der Bedeckung ab [189]. Um diese Abhängigkeit quantitativ zu simulieren, wurden drei verschiedene Regeln für die Sauerstoff-Adsorption getestet:



mit $f = 0$ falls kein nächster Nachbar frei ist

1/4 falls ein nächster Nachbar frei ist

1/2 falls zwei nächste Nachbarn frei sind

3/4 falls drei nächste Nachbarn frei sind

1 falls vier nächste Nachbarn frei sind

Um den Unterschied der drei Regeln zu verdeutlichen wurde in Abb. 51 die Wahrscheinlichkeit der Adsorption über einen leeren 1×1 -Platz (p^{empty}) als Funktion von $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{O}}^{\text{max}}$ aufgetragen (d.h. im Modell wird ein leerer 1×1 -Platz herausgegriffen und die Wahrscheinlichkeit berechnet mit der ein auftreffendes Sauerstoffmolekül haften bleibt). Nur Regel (2) und (3) zeigen eine Abhängigkeit von der Bedeckung. Regel (1) ist deswegen für die Beschreibung der Sauerstoffadsorption nicht geeignet. Diese Regel ist, wie ein Vergleich mit dem Experiment zeigt [189], geeignet, die CO-Adsorption in erster Näherung zu beschreiben: Der Haftkoeffizient von CO (s_{CO}) nimmt linear mit der Bedeckung ab (Abb. 52). Der Haftkoeffizient vom Sauerstoff s_{O_2} lässt sich mit der Regel (3) am besten beschreiben (Abb. 53). s_{O_2} hängt, wie im Experiment (vgl. Abb. 53 mit [189]) sehr stark von der Bedeckung ab.

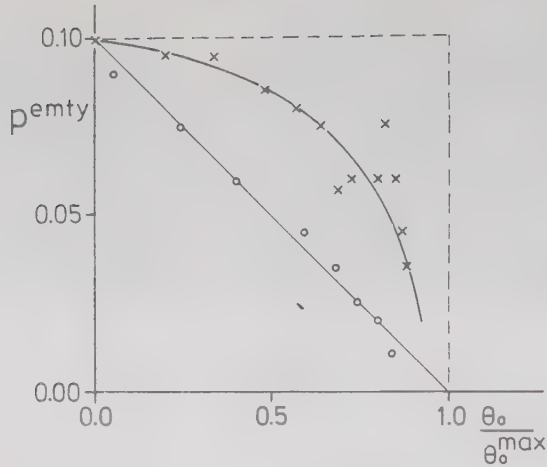


Abb. 51 p_{empty} als Funktion der Bedeckung für Regel (1), (2) und (3). Regel (1) ist nicht für die O-Adsorption geeignet, jedoch für die CO-Adsorption (Abb. 52). (Parameter siehe Anhang A). Dieses Diagramm, das sich direkt aus der Auswertung der Simulationsergebnisse ergibt, kann in eine in der Oberflächenphysik übliche Darstellung gebracht werden: siehe Abb. 52 für Regel (1) und Abb. 53 für Regel (3).

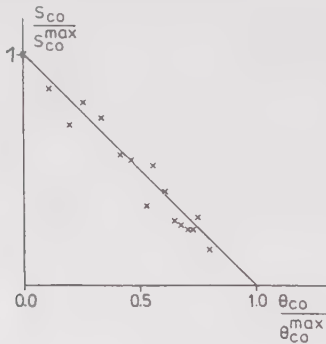


Abb. 52 CO-Haftkoeffizient $\frac{S_{\text{CO}}}{S_{\text{CO}}^{\text{max}}}$ als Funktion der Bedeckung für Regel (1). Abb. 52 unterscheidet sich von Abb. 51 im wesentlichen durch den Faktor $(1 - \theta/\theta^{\text{max}})$.

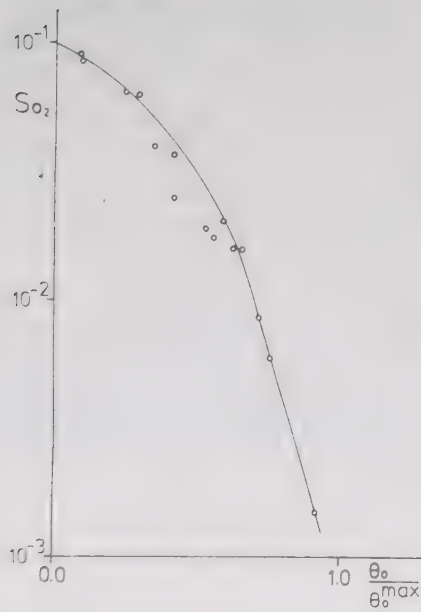


Abb. 53 Sauerstoff-Haftkoeffizient (S_{O_2}) als Funktion der Bedeckung für Regel (3) logarithmisch aufgetragen.

A.6.5 Oszillationsformen

Im Experiment [120] traten immer wieder zwei typische Oszillationsformen auf, die in Abb. 54 und 55 dargestellt sind. Nach [112] wird zwischen harmonischen Oszillationen und Relaxationsoszillationen, die abrupte Änderungen des registrierten Signals aufweisen und nach [190, 191, 193] zwischen Flip-flop- und Sägezahnoszillationen unterschieden.

Während Oszillationstyp 1 (Abb. 54) über sehr lange Zeit stabil war (Abb. 56), traten bei Oszillationstyp 2 sehr oft "Störungen" des regelmäßigen Verhaltens auf (Abb. 57). Eine genaue Analyse [120] der beiden Typen zeigte, daß Oszillationen von Typ 1 mit chemischen Wellen verknüpft sind, die vom Rand ausgehen. Sie lassen sich durch die Annahme eines "Trigger-Regimes" am besten beschreiben. Typ 2 dagegen läßt sich mit einer "homogenen Oberfläche" (vgl. Kapitel A.4.3) am besten erklären. Erst nach einem Konkurrenz- und Selektionsprozeß bildet sich eine regelmäßige Struktur aus (vgl. Abb. 17), die störanfälliger ist als Typ 1. Grund für die Störung in Abb. 57 ist das zu frühe Einsetzen der Sauerstoffwelle im Punkt A, bevor sich die CO-1x1-Struktur ganz ausgebildet hat.

Diese Interpretation konnte durch Simulationen bestätigt werden. Nach einem Konkurrenz- und Selektionsprozeß (Abb. 58: Bild 20, 65) breiten sich chemische Wellen von links nach rechts aus (Bild 160, 270). Erfolgt die Aussendung der chemischen Welle (Bild 450) bevor sich die CO-1x1 aufgebaut hat, so blockieren die noch vorhandenen hex-Reste die Ausbreitungen über die ganze Oberfläche (Bild 495). Es kommt zu einem neuen Konkurrenz- und Selektionsprozeß (Bild 570), der nun vom rechten Trigger gewonnen wird (Bild 745). Dieses Verhalten liegt vor allem dann vor, wenn der Abbau der Sauerstoffbedeckung im Vergleich zum Aufbau lange dauert (Abb. 59). Das System verliert seine Information über den Startpunkt

der Sauerstoffwelle und der wellenartige Charakter geht in Abb. 60 ab Bild 70 (c) verloren.

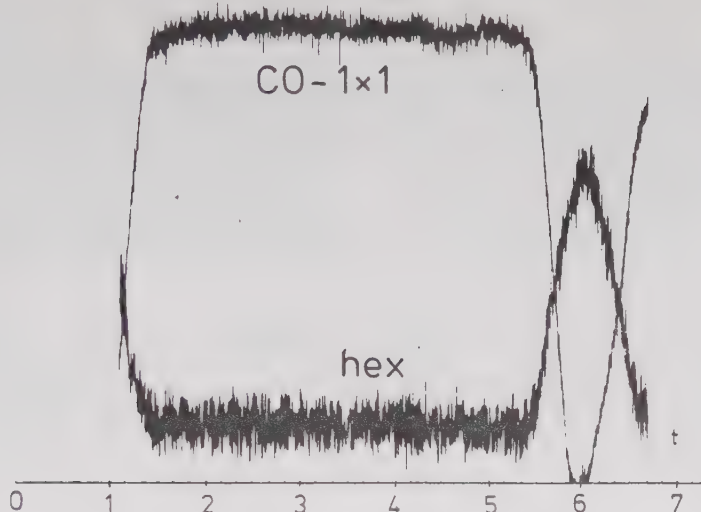


Abb. 54 CO-1x1 und hex als Funktion der Zeit t . Experimentelles Ergebnis aus [120] entnommen. Oszillationstyp 1.

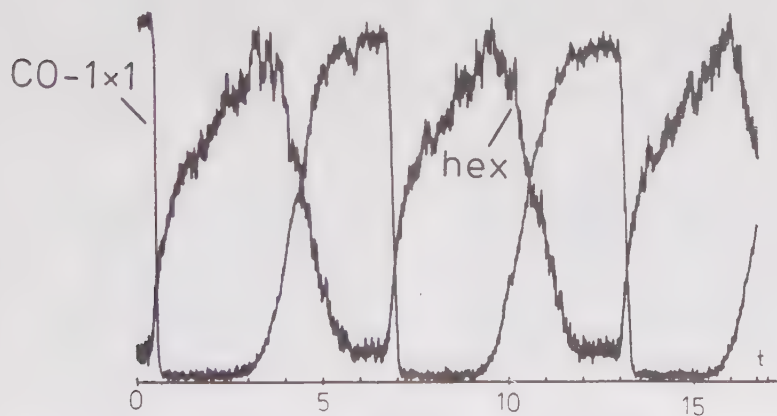


Abb. 55 CO-1x1 und hex als Funktion der Zeit. Experimentelles Ergebnis aus [120] entnommen. Oszillationstyp 2.

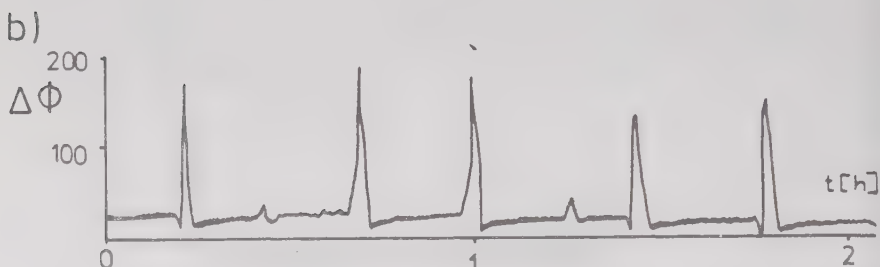
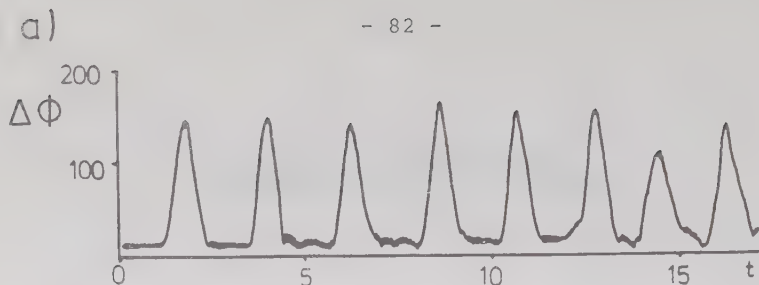


Abb. 56 Austrittsarbeit als Funktion der Zeit für Oszillationstyp 1.

a) $p(O) = 2.3 \times 10^{-4}$ Torr, $p(CO) = 1.7 \times 10^{-5}$ Torr,
 $T = 497K$. Zeit in Minuten.

b) $p(O) = 2.2 \times 10^{-4}$ Torr, $p(CO) = 1.6 \times 10^{-5}$ Torr,
 $T = 500K$ (Ausschnitt einer Meßreihe, die über
 12 Stunden stabile Oszillationen zeigte).

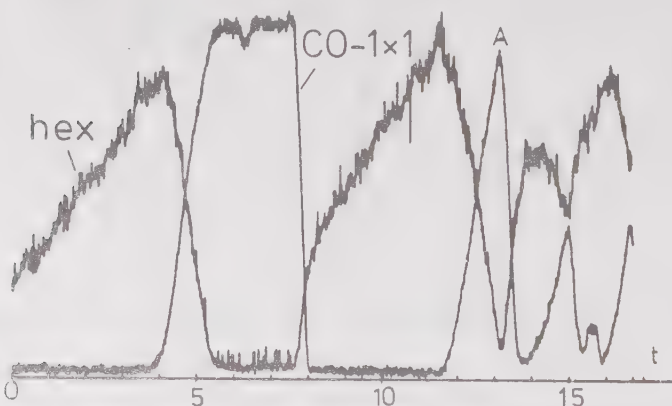


Abb. 57 CO-1x1 und hex als Funktion der Zeit. Experimentelles Ergebnis aus [120] entnommen.

Störungen bei Oszillationstyp 2.

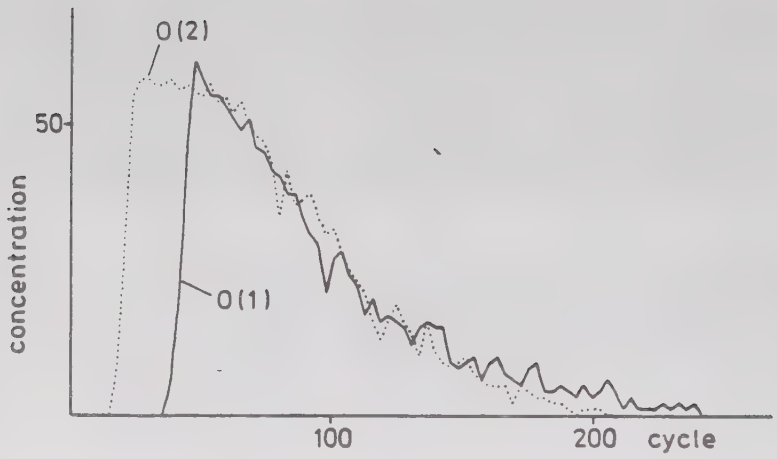


Abb. 59 Sauerstoffkonzentration im Fenster 1 und 2. Parameter siehe Anhang A.

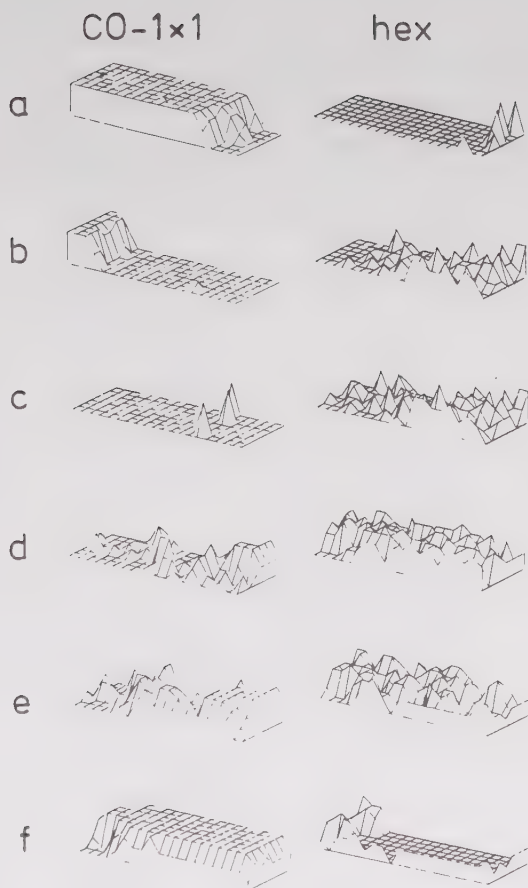


Abb. 60 3D-Plot zu Abb. 59 für CO-1x1 und hex.
 Zyklennummern: a = 10, b = 52, c = 70, d = 128,
 e = 160, f = 228.

A.6.6 Einstellverhalten

Beim ersten Aufbau (Pfeil) der CO-1x1-Struktur (Abb. 61a) und Abbau der hex-Phase (b) ist keine zeitliche Verschiebung der ausgezogenen Kurve (Fenster 1) und gepunkteten (Fenster 2) zu erkennen. Die durch Sauerstoff verursachte Abreaktion von CO hingegen verläuft wellenartig, wie man an der zeitlichen Verschiebung der beiden Kurven ablesen kann. Ein vergleichbares Ergebnis liefert die Simulation (Abb. 62): Die erste Inhomogenität der Oberfläche wird von einer Sauerstoffwelle (Pfeil) verursacht.

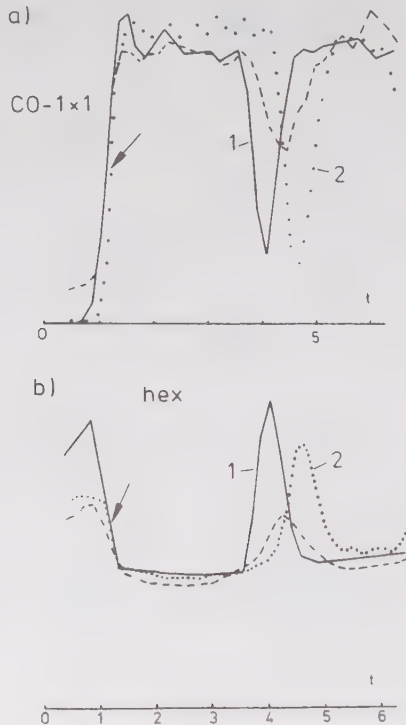


Abb. 61 Experimentelle Kurven für CO-1x1 (a) und hex (b) im Fenster 1 ($\rightarrow$) und Fenster 2 (...) und über den ganzen Kristall summiert (---).

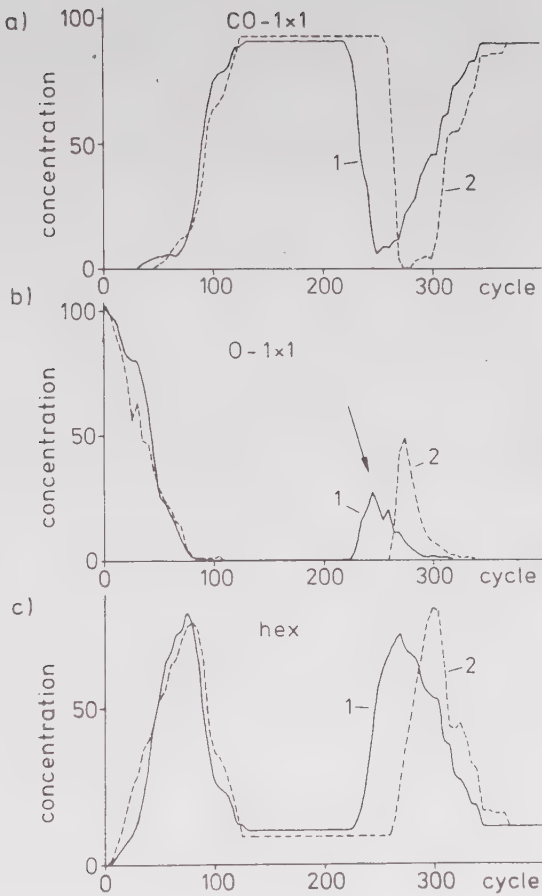


Abb. 62 Simulation des Einstellverhaltens für CO-1x1 (a), O-1x1 (b) und hex (c) im Fenster 1 (—) und Fenster 2 (---). Parameter siehe Anhang A.

A. 6.7 Hysterese

Abb. 63 zeigt eine berechnete CO-Hysterese für Pt(100). Bei tiefen Temperaturen liegt eine CO bedeckte 1×1 -Fläche vor, die sich bei höheren Temperaturen (x) aufgrund der mit der Temperatur zunehmenden CO-Desorptionsrate in eine hex-Fläche umwandelt. Erst bei fallender Temperatur baut sich die CO- 1×1 -Struktur wieder auf (o). Da der Umschlagpunkt zu niedrigen Temperaturen hin verschoben ist, entsteht eine Hysterese, die auch experimentell beobachtet wird [125].

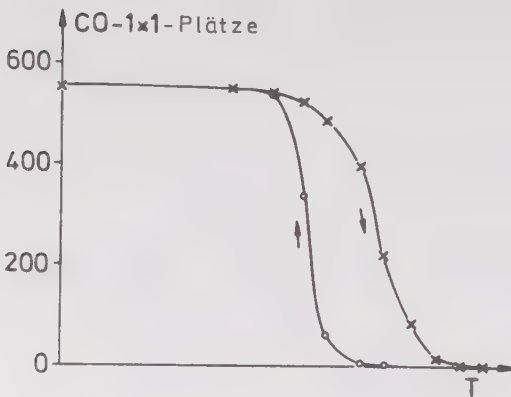


Abb. 63 CO-Hysterese
x: steigende Temperatur
o: fallende Temperatur
Parameter siehe Anhang A.

A.6.8 Frequenzverhalten

Das Frequenzverhalten beim Durchschreiten des Oszillationsbereiches ist in Abb. 64a) gezeigt. Der Anstieg der Frequenz ν mit zunehmendem CO-Druck (a_2) ist auf den durch CO induzierten Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ zurückzuführen. Bei zu hohem CO-Druck werden die Sauerstoffwellen zunehmend gedämpft (vgl. Abb. 39a) und nicht jede mikroskopische Welle (II) erfaßt einen makroskopischen Bereich der Oberfläche. Die makroskopische Frequenz nimmt deswegen wieder ab (I), während die mikroskopische Frequenz (II) einem Sättigungswert entgegenstrebt, da die CO-Adsorption für hohe CO-Drücke nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend ist. Experimentell (makroskopisch) beobachtet man qualitativ ein ähnliches Verhalten (Abb. 64b).

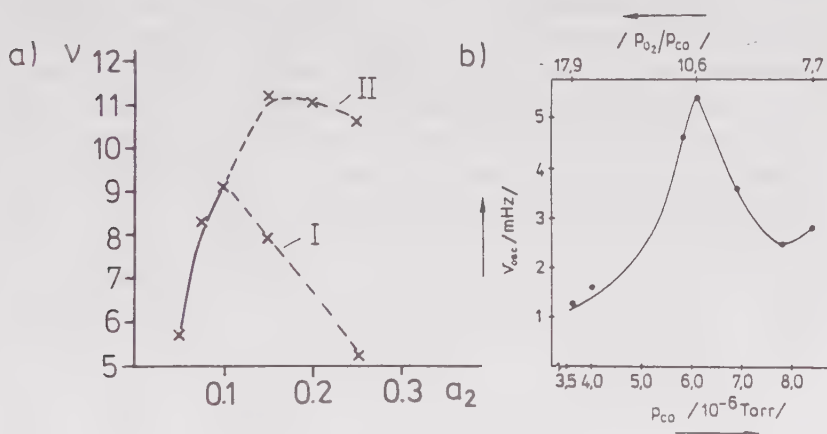


Abb. 64 Frequenzverhalten mit zunehmendem CO-Druck in der Simulation (a) und im Experiment (b). (Aus [185] entnommen). Parameter siehe Anhang A.

- I: Frequenz der Oszillation auf dem ganzen Oberflächengitter (makroskopisch).
- II: Frequenz auf einem Teil (Fenster) der Oberfläche (mikroskopisch).

A.7 Simulation von tunnelmikroskopischen Experimenten

Der Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ an $\text{Pt}(100)$ wurde von E. Ritter und J. Behm in [194] mit dem Tunnelmikroskop ausführlich untersucht. Sie entdeckten ein asymmetrisches Wachstum der 1×1 -Phase, die sich als Streifenbildung auf der Oberfläche experimentell nachweisen läßt (Abb. 66a).

Durch eine Erweiterung der Regel für den Phasenübergang (siehe Anhang A.7) $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ wird dieser neue experimentelle Befund berücksichtigt. Übersteigt der Bedeckungsgrad von CO auf der hex-Phase einen kritischen Wert, so wird die 1×1 -Struktur mit der Wahrscheinlichkeit W_0 gebildet. Von dieser Stelle ausgehend, wächst die Strukturänderung in senkrechter Richtung mit der Wahrscheinlichkeit W_1 (Abb. 65) und in waagrechter Richtung mit W_2 . W_0 , W_1 und W_2 werden unabhängig voneinander im Programm eingelesen und können den experimentellen Werten angepaßt werden (Abb. 66). Abb. 66b zeigt eine Simulation der Streifenbildung (x: CO- 1×1 , +: CO-hex) beim Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$. Diese Abbildung stimmt qualitativ mit dem experimentellen Ergebnis überein (Abb. 66a). Die Form der Streifen ist von dem Verhältnis W_1/W_2 abhängig (Abb. 66c).

Mit zunehmender Keimbildungswahrscheinlichkeit W_0 geht die Streifenbildung verloren (Abb. 67). Nur für sehr kleine Keimbildungsraten (c) entsteht eine deutlich ausgeprägte Streifenstruktur. Dies entspricht den Verhältnissen an $\text{Pt}(100)$. Die Streifenbildung verschwindet fast völlig für hohe Keimbildungsraten (a).

Abbildung 68a zeigt im Modell die zeitliche Entwicklung der Streifenbildung. Ausgehend von einer leeren hex-Phase (Bild 90) entsteht im Bild 94 durch CO-Adsorption eine CO-bedeckte hex-Fläche (+). Falls der CO-Bedeckungsgrad einen kritischen Wert übersteigt, bildet sich mit der Wahrscheinlichkeit W_0 ein 1x1-Keim (x), der in senkrechter Richtung sehr schnell (W_1) und in waagrechter Richtung sehr langsam (W_2) wächst (Pfeil in Bild 113). Weitere Keime entwickeln sich zu separaten 1x1-Streifen (Bild 129) und nehmen immer größer werdende Anteile der Oberfläche ein (Bild 141).

Stabile Streifenstrukturen (Abb. 68b, Bild 299) erhält man, indem man die CO-Zufuhr stoppt ($a_1 = a_2 = 0$). Es entstehen dickere (I), dünnere (III) Streifen und Verzweigungen (II), wie in Bild 299 der Abb. 68b zu erkennen ist. Nur auf der CO-1x1-Struktur (x) kann sich ein Reiz R (Bild 300) ausbreiten, da der Sauerstoff auf der hex-Fläche praktisch nicht absorbiert. Dicke Streifen (I) wirken als Leiterbahnen für die Ausbreitung von chemischen Signalen (Bild 307, 327, 367). Die Sauerstoffwelle erreicht in diesem Fall das untere Ende Z im Bild 367. Dünnere Streifen (III) und Verzweigungen (II) dämpfen die Ausbreitung der chemischen Welle (S), da der Sauerstoff zur Adsorption größere 1x1-Bezirke benötigt. Mit diesem einzigen "Prozessorbefehl" (Signal ein (Z), Signal aus (S)) wird im nächsten Kapitel versucht, eine ganze Reihe von Rechenoperationen aufzubauen.

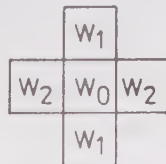
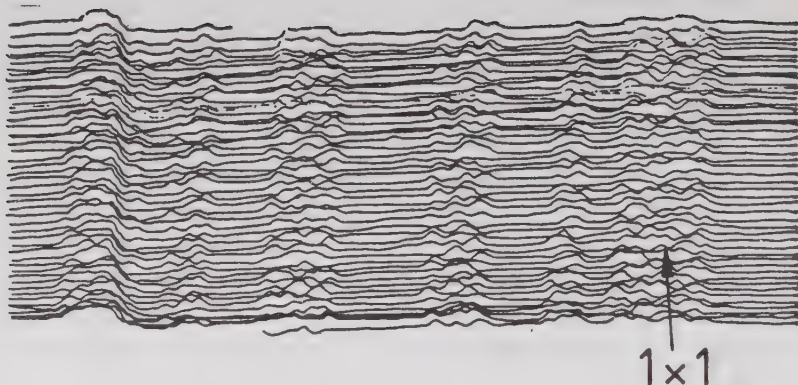


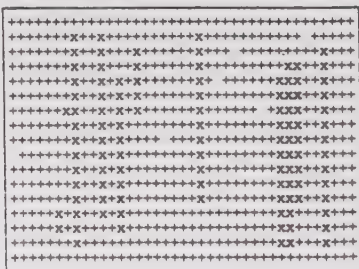
Abb. 65 Schema für das asymmetrische Wachstum beim Phasenübergang hex $\rightarrow$ 1x1.

a)



b)

ZYKLUS : 41



c)

ZYKLUS : 73

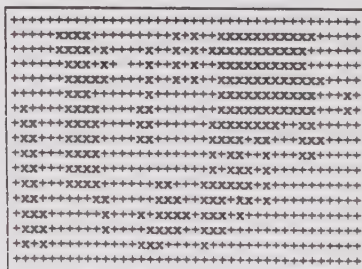
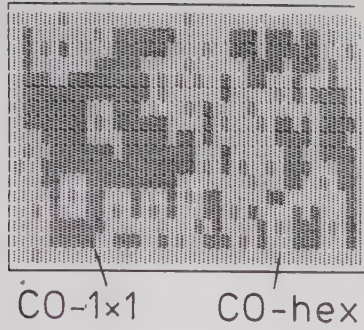
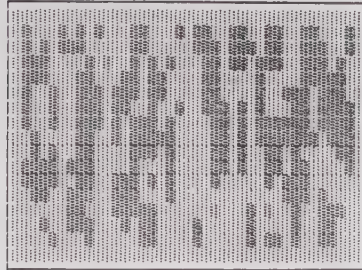


Abb. 66 a) Streifenbildung beim Phasenübergang $\text{hex} \rightarrow 1 \times 1$ an $\text{Pt}(100)$: Tunnelmikroskopische Aufnahme aus [194] entnommen.
 b) Computersimulation der Streifenbildung.
 c) Die Form der Streifen hängt vom Verhältnis W_1/W_2 ab.
 Parameter siehe Anhang A.

a) Zyklus: 28



b) Zyklus: 100



c) Zyklus: 224

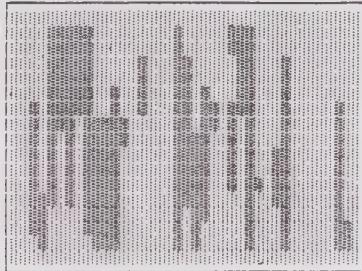


Abb. 67 Die Streifenbildung geht für hohe Keimbildungsra-
ten W_0 verloren.

a) $W_0 = 0.1$

b) $W_0 = 0.01$

c) $W_0 = 0.001$

Parameter siehe Anhang A.

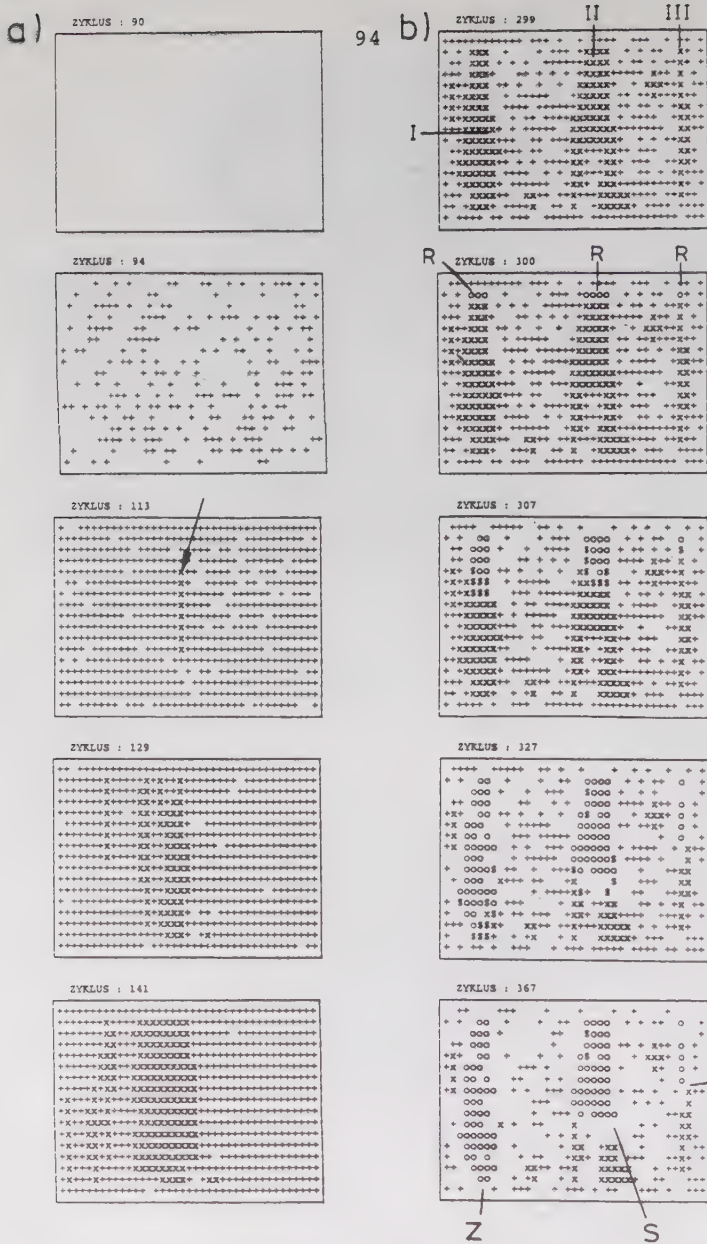


Abb. 68 a) Zeitliche Entwicklung der Streifenbildung.
 b) Die 1x1 Streifen wirken als Leiterbahnen für die Ausbreitung von Sauerstoffwellen.

A.8 Chemischer Computer

Vor etwa 30 Jahren begannen Mathematiker wie Shannon und Wiener, die damals entwickelten Rechenmaschinen für komplizierte Entscheidungsprobleme einzusetzen. Seit dem versucht man die künstliche Intelligenz der auch heute noch weit überlegenden biologischen Intelligenz anzugleichen. Die Arbeitsgruppe von K. Schulten hat sich zum Ziel gesetzt, das Gehirn in enger Anlehnung an seine physiologischen Eigenschaften auf dem Computer zu simulieren. Sie fanden heraus, daß das Gehirn beim Zusammenspiel seiner unendlich vielen Nervenzellen von ähnlichen Erfolgsrezepten Gebrauch macht, wie sie die Natur bei der Selbstorganisation seiner molekularen und zellulären Komponenten immer wieder einsetzt [196-208].

Bereits 1943 zeigte McCulloch, daß sich jede beliebige Rechenoperation mit nur einem Prozessorbefehl (Signal ein, Signal aus), aufbauen läßt. Ausgehend von dieser Tatsache und angeregt durch die faszinierenden Arbeiten von K. Schulten und seinen Mitarbeitern wird im folgenden Kapitel versucht, Bauelemente eines chemischen Computers zu simulieren und die Analogien zum Gehirn aufzuzeigen.

Die in Abb. 68 zufällig entstandenen Streifenstrukturen und Verzweigungen I-III werden in Abb. 69 und 70 auf eine reproduzierbare Weise systematisch untersucht, indem ein definiertes Muster vorgegeben wird. In Abb. 69, Bild 130 wird am linken Rand ein Reiz R gesetzt (Sauerstoffspalte), der sich nach rechts ausbreitet (Bild 139) und auf sich drei weitere Leiterbahnen verzweigt (Bild 161).

Diese Divergenz ist typisch für viele Systeme der belebten Natur, z.B. Verzweigungen von Nervenbahnen (unten). Abb. 70b zeigt die zeitliche Entwicklung von drei Reizen, die auf eine gemeinsame Leiterbahn konvergieren. Auch hier gibt

es ein entsprechendes Analogon in der Biologie.

Biologische Systeme haben neben der Konvergenz und Divergenz auch die Eigenschaft, Signale zu verstärken und zu dämpfen [220]. In Abb. 70a ist die Verstärkung, in 70b die Dämpfung von chemischen Wellen gezeigt. Bei zu dünnen Leiterbahnen (Bild 125) wird die Ausbreitung der Sauerstoffwelle ganz gestoppt (S).

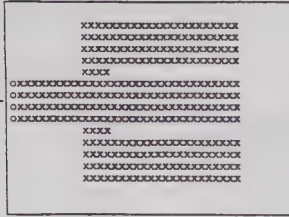
Ein weiteres Grundelement im Gehirn - die zeitliche Bahnung - ist in Abb. 71a simuliert. Beim ersten Reiz R_1 (Bild 300), ist die Leiterbahn I noch von CO umgeben, welches auf der hex-Fläche absorbiert ist (+). Im Unterschied dazu ist beim zweiten Reiz R_2 das CO durch den ersten Impuls bereits abreagiert. Da der Sauerstoff im oberen Teil der Abbildung zusätzlich mit CO von der hex-Fläche reagiert, ist die Sauerstoffbedeckung niedrig. Dies begünstigt den Phasenübergang $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$, der seinerseits die Ausbreitung der Sauerstoffwelle behindert. Im Bild 303, 322 und 346 beobachtet man deswegen nur im unteren Teil der Abbildung ein fortgeleitetes Signal.

Das gleiche Prinzip ermöglicht auch die Simulation der positiven Rückkopplung (Abb. 71b). Ein sich ausbreitender Reiz R_1 (Bild 232-292) entfernt das zwischen den beiden oberen Leiterbahnen adsorbierte CO (I) und schafft damit die Voraussetzung für die Ausbreitung des Impulses R_2 . Im Gegensatz dazu verläuft die Fortleitung von R_3 gedämpft, da der Sauerstoff nicht auf der nun verstärkt gebildeten hex-Fläche (h) adsorbieren kann.

a)

ZYKLUS : 130

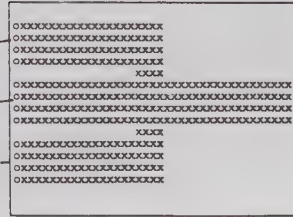
R-



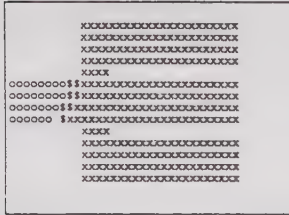
b)

ZYKLUS : 180

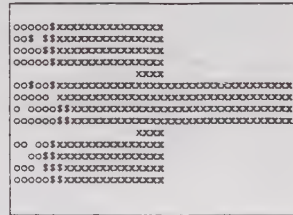
R₁
R₂
R₃



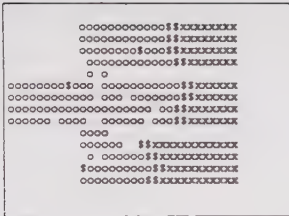
ZYKLUS : 139



ZYKLUS : 187



ZYKLUS : 161



ZYKLUS : 221

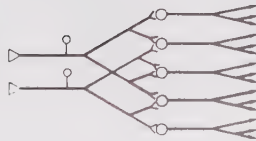
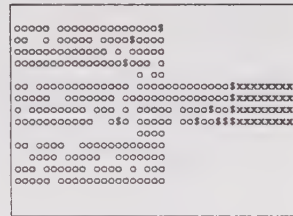
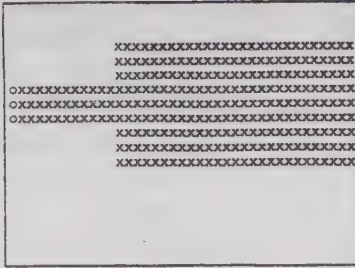


Abb. 69 Konvergenz (a) und Divergenz (b) von chemischen Signalen (oben) und in biologischen Systemen (unten: Aus [220] entnommen).
Parameter siehe Anhang A.

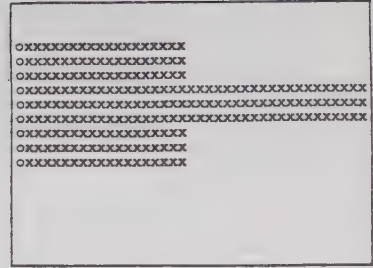
a)

ZYKLUS : 0

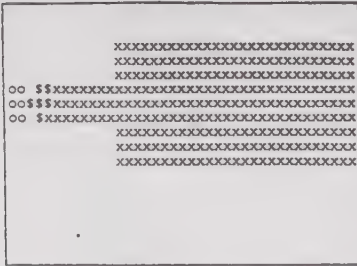


b)

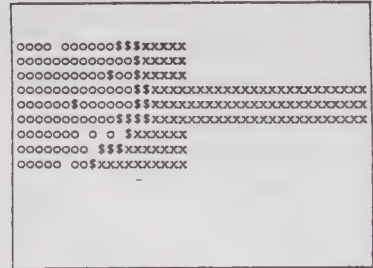
ZYKLUS : 75



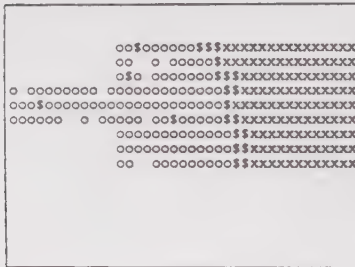
ZYKLUS : 4



ZYKLUS : 91



ZYKLUS : 51



ZYKLUS : 125

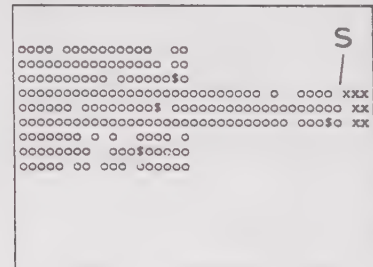


Abb. 70 Verstärkung (a) und Dämpfung (b) von chemischen Signalen.

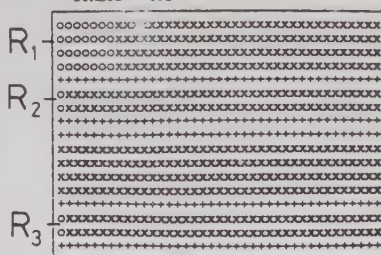
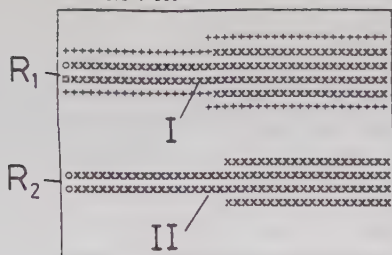
Parameter siehe Anhang A.

a)

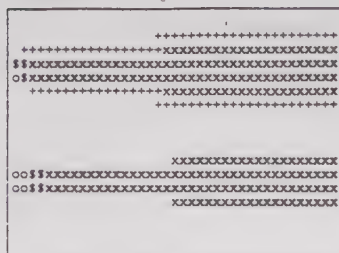
ZYKLUS : 300

- 99 - b)

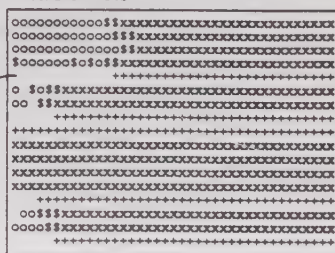
ZYKLUS : 332



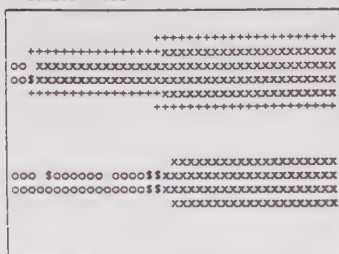
ZYKLUS : 303



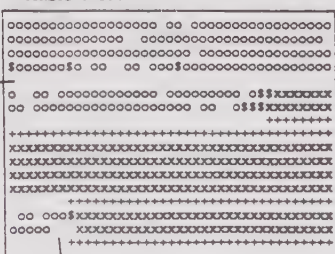
ZYKLUS : 241



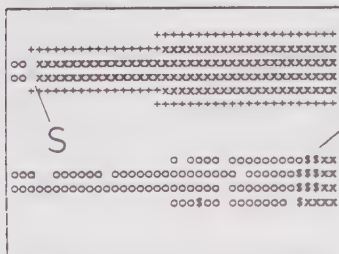
ZYKLUS : 322



ZYKLUS : 284



ZYKLUS : 346



ZYKLUS : 292

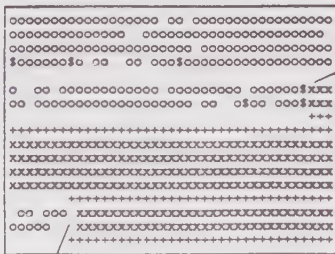


Abb. 71 "Zeitliche Bahnung" (a) und positive Rückkopplung (b) von chemischen Signalen.
Parameter siehe Anhang A.

Die bisher simulierten Funktionen lassen sich auf drei elementare Eigenschaften der Kinetik bei der CO-Oxidation zurückführen:

- (1) Dicke 1x1-Streifen wirken als Leiterbahnen für die Ausbreitung von chemischen Signalen.
- (2) Auf dünnen 1x1-Streifen werden die Sauerstoffwellen gedämpft, da der Sauerstoff größere 1x1-Bezirke zur Adsorption benötigt.
- (3) Diese Dämpfung wird durch zusätzliches CO, das auf benachbarten hex-Flächen adsorbiert ist, verstärkt.

Durch Kombination dieser drei Prinzipien ist es möglich, komplizierte Funktionen zu realisieren. Dies soll anhand einer "Dioden-" (Abb. 72), einer "and-" (Abb. 73a), einer "Hemmungs-" (Abb. 73b, links) und einer "or-"Schaltung (Abb. 73b, rechts) exemplarisch gezeigt werden.

Die Diodenschaltung (Abb. 72) hat die Eigenschaft, daß ein von links kommender Reiz R_L (Zyklus 117) den Ausgang Z (Zyklus 142) erreicht, während ein von rechts kommender Reiz R_R (Zyklus 117) nicht fortgeleitet (S) wird (Zyklus 127-142). Das zwischen den drei Schenkeln adsorbierte CO auf der hex-Fläche (I, II) ist der Grund für dieses Verhalten. Nur nach einer erfolgten Abreaktion von CO ist die Bedingung für die Weiterleitung der Sauerstoffwelle auf dem mittleren Streifen L_2 gegeben (Zyklus 127-142, links). Diese Abreaktion geht von den beiden Streifen L_1 und L_3 aus (Pfeile in Zyklus 132), wobei es sich als günstig herausgestellt hat, durch eine hex-Gebiet (h) die Fortleitung auf die Leiterbahn L_2 gegenüber L_1 und L_3 zu verzögern (Zyklus 127: Die Reaktionsfront (β) ist auf L_2 hinter der Reaktionsfront auf L_1 und L_3 zurückgeblieben).

In Abbildung 73a (links) ist mit Hilfe dieser Diodenschaltung eine "and"-Schaltung realisiert. Nur wenn beide Eingänge ein Signal (R_1 , R_2) empfangen (Zyklus 350, links), erreicht die Reaktionsfront den Ausgang Z (Zyklus 381), da das CO im Gebiet I und II abreagiert wurde bevor die Sauerstoffwelle L_2 erreicht (Zyklus 357, 370, links). Ein einzelnes Signal R_3 dagegen wird wegen CO, das auf dem Gebiet II adsorbiert ist, (Zyklus 370, rechts) nicht fortgeleitet (S) (Zyklus 381, rechts).

Die gleiche Schaltung erfüllt die Funktion einer "or"-Schaltung (Abb. 73b, rechts) falls der mittlere Streifen L_2 dicker ist (Zyklus 382): Ein einzelnes Signal R_1 erreicht im Zyklus 425 den Ausgang Z. Abbildung 73b (links) zeigt die Hemmung eines Reizes R_2 (Zyklus 402) durch einen Reiz R_1 (Zyklus 382). Die Fortleitung von R_2 wird in Zyklus 425 gestoppt (S).

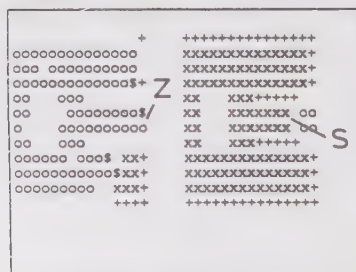
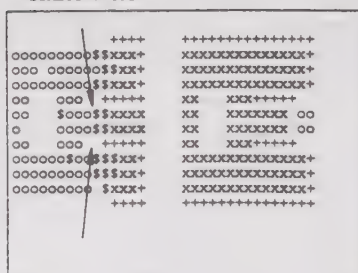
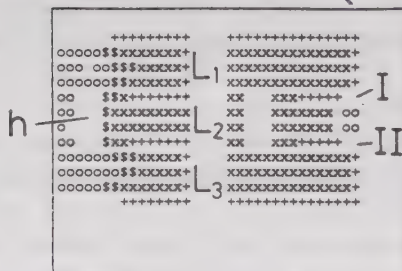
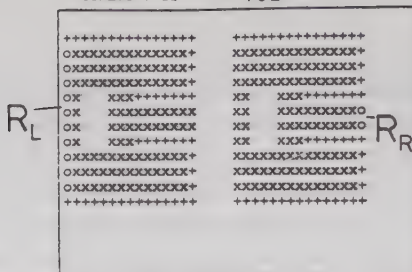


Abb. 72 Diodenschaltung für chemische Signale.
Parameter siehe Anhang A.

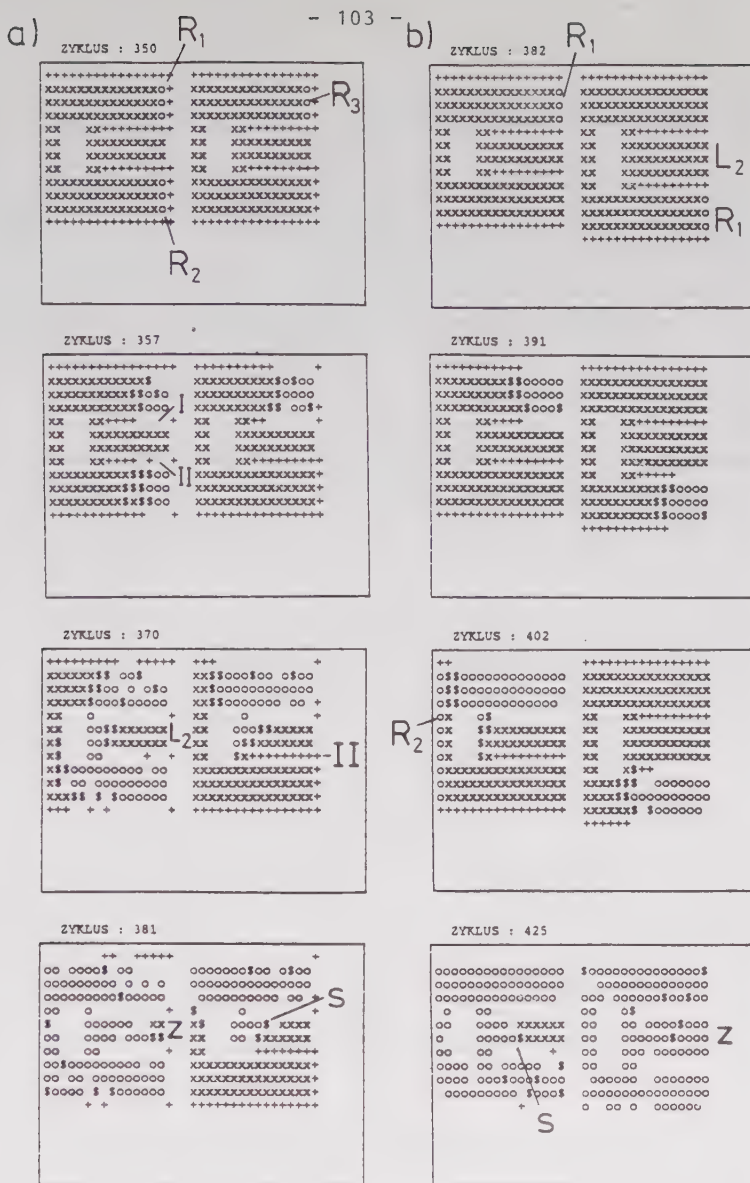


Abb. 73 "And-" (a) und "or"-Schaltung (b, rechts) und Schaltung für negative Rückkopplung (Hemmung) (b, links) von chemischen Signalen. Parameter siehe Anhang A.

A.9 Oszillationen an Pt(110)

Die von M. Eiswirth entdeckten Oszillationen an Pt(110) unterscheiden sich in einigen Punkten wesentlich von den Oszillationen an Pt(100) [129, 213]. Man vermutete deswegen zunächst einen völlig anderen Mechanismus [209]. Durch Modellrechnungen konnte gezeigt werden, daß ein analoges Modell (Abb. 74) die unterschiedliche Phänomenologie verständlich macht.

Abbildung 74 zeigt die Anzahl der möglichen Zustände und die erlaubten Übergänge in andere Zustände. Im Gegensatz zu Pt(100) ist bei Pt(110) die Sauerstoffadsorption auf der rekonstruierten Fläche (1x2) nicht zu vernachlässigen [129]. Die Einführung eines neuen Zustandes (O-1x2) ist deswegen notwendig. Das Modell (Kapitel A.2) wurde durch entsprechende Adsorptions-, Reaktions- und Phasenübergangsterme erweitert (siehe Anhang A.8).

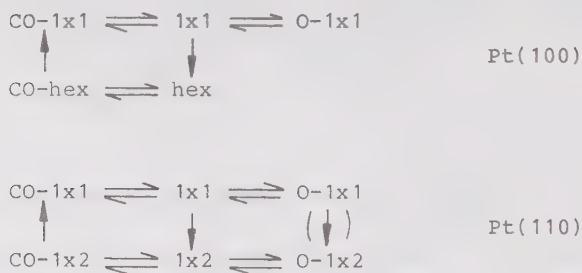
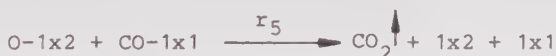


Abb. 74 Schema für Pt(100) (a) und Pt(110) (b).

A.9.1 Oszillationsbereich

Während an Pt(100) bei konstantem Sauerstoffdruck der CO-Druck ohne den Oszillationsbereich zu verlassen (Abb. 76a), um einen Faktor bis zu drei variiert werden konnte, betrug die Breite bei Pt(110) im Mittel nur etwa 10% [129] (Abb. 75a). Im Vergleich dazu ein Simulationsergebnis (Abb. 75b): In beiden Fällen flacht der Oszillationsbereich bei hohen Sauerstoffdrücken ab. Der Grund für den breiten Oszillationsbereich bei Pt(100) ist der unterschiedliche Sauerstoffhaftkoeffizient auf den beiden Flächen 1x1 und hex. Im Gegensatz dazu führt die Annahme ähnlicher Haftkoeffizienten auf den beiden Flächen des Pt(110)-Kristalls (1x1 und 1x2) zu einem schmäleren Oszillationsbereich.

Bei exakt gleichen Haftkoeffizienten, aber unterschiedlichen Reaktionsraten erhält man ebenfalls einen schmalen Oszillationsbereich. In Abb. 76c sind die beiden Grenzfälle ($r_5 = 0$, $r_5 = 1$) für den Reaktionsterm:



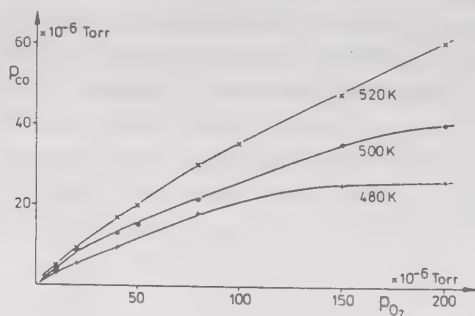
diskutiert. Experimentell läßt sich dies durch die Tatsache rechtfertigen, daß der für die Reaktion notwendige "Trapping"-Prozeß von CO, von der 1x1- zur 1x2-Fläche, aus energetischen Gründen unwahrscheinlicher ist als der umgekehrte Prozeß ($0 < r_5 < 1$). Bei exakt gleichen Reaktionsraten ($r_5 = 1$) schrumpft der Oszillationsbereich auf eine Linie zusammen (Pfeil).

Die Austrittsarbeit ($\Delta\phi$) der Pt(110)-Fläche in Abhängigkeit von p_{CO} und der Temperatur T bei festem Sauerstoffdruck, ist in Abb. 77a zu sehen. Die bei den jeweiligen Temperaturen erhaltenen maximalen Oszillationsamplituden sind durch vertikale Balken dargestellt. Im Vergleich dazu ein Simulationsergebnis (Abb. 77b), das aus Abb. 78 konstruiert wurde.

Abb. 78 zeigt die Abhängigkeit der Sauerstoff-Konzentration O_{1x1} , der CO-Konzentration (CO_{1x1}) und die Anzahl der $1x1$ - Plätze als Funktion des CO-Druckes (a_2) für verschiedene Temperaturen (Desorptionsraten d_2) bei konstantem Sauerstoffdruck ($a_3 = 0.3$).

Bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur kommt es zum allmählichen Übergang von unteren $\Delta\phi$ -Niveau zum oberen $\Delta\phi$ -Niveau (Abb. 79a). In der Simulation (Abb. 79b) sind die $1x2$ - und die CO-Konzentrationen als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Pfeile markieren die Erhöhung der Temperatur.

a)



b)

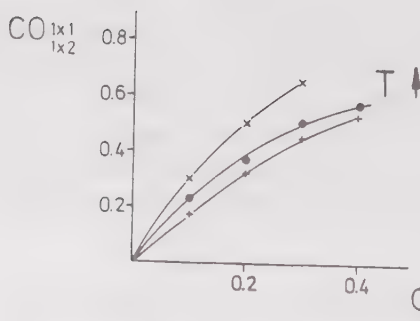


Abb. 75 a) Experimenteller Oszillationsbereich
(aus [129] entnommen).
b) theoretischer Oszillationsbereich.
Parameter siehe Anhang A.

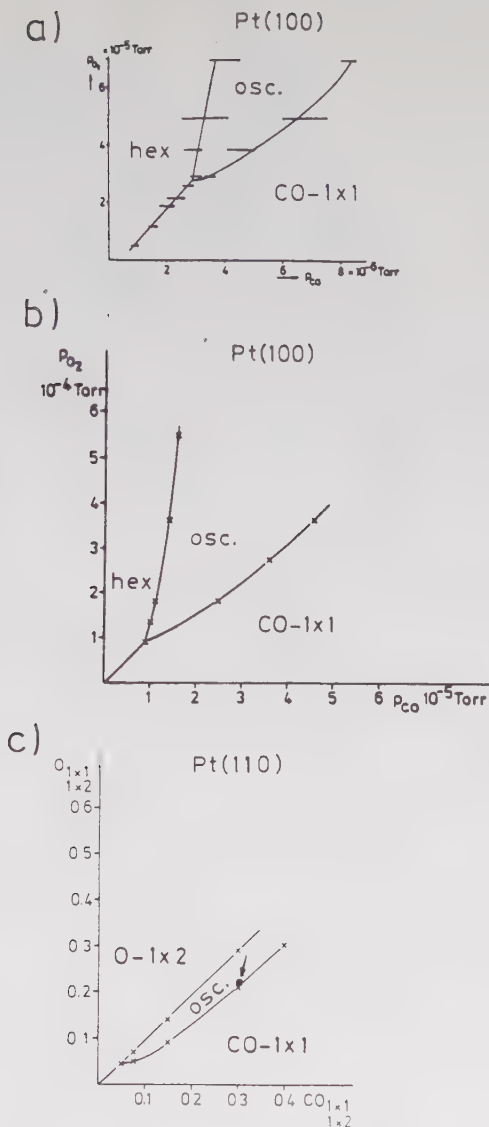
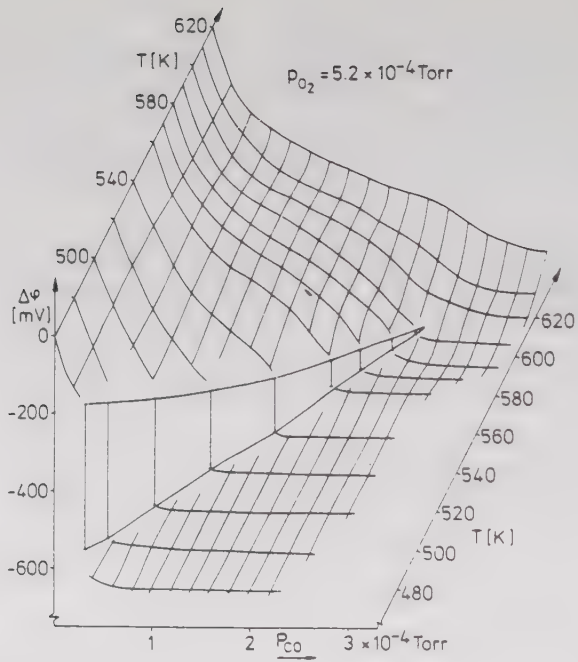


Abb. 76 Oszillationsbereiche im Vergleich
a) Pt(100). Experimentell (aus [185] entnommen)
b) Pt(100): Simulation
c) Pt(110): Simulation
Parameter siehe Anhang A.

a)



b)

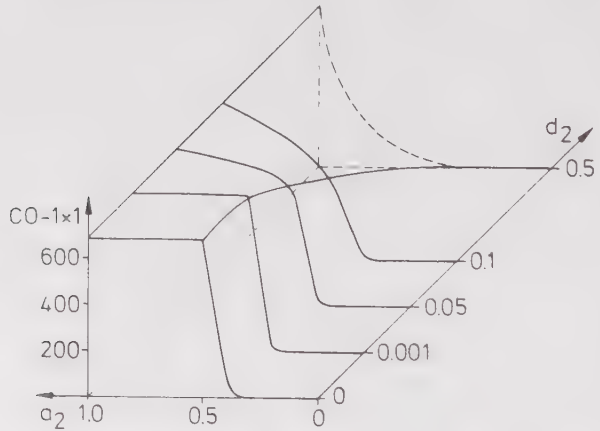


Abb. 77 Oszillationsbereich als Funktion von p_{CO} und T
 a) Experimentell (aus [129] entnommen)
 b) Simulation (Anhang A).

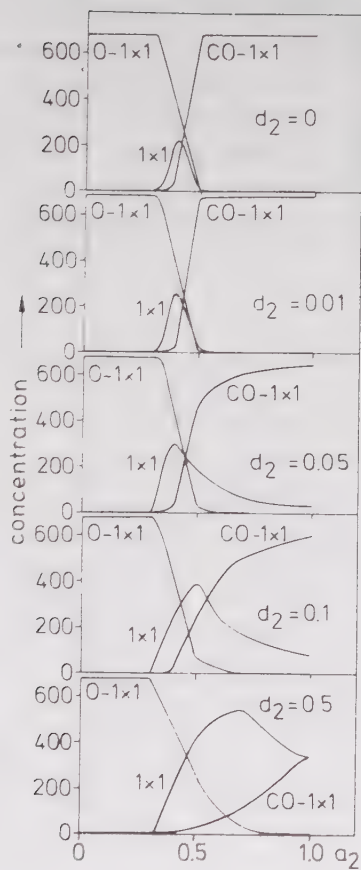
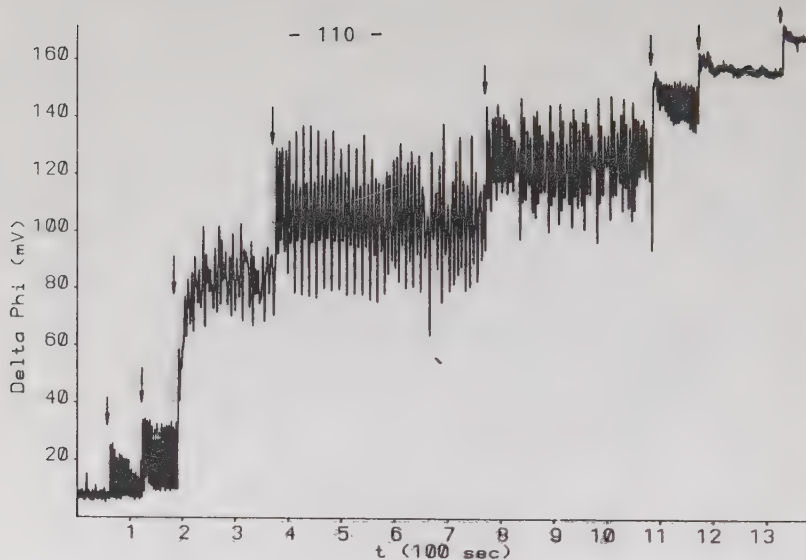


Abb. 78 Bedeckungen als Funktion von p_{CO} (a_2) und $T(d_2)$
(gleiche Simulation wie 3b).

a)



b)

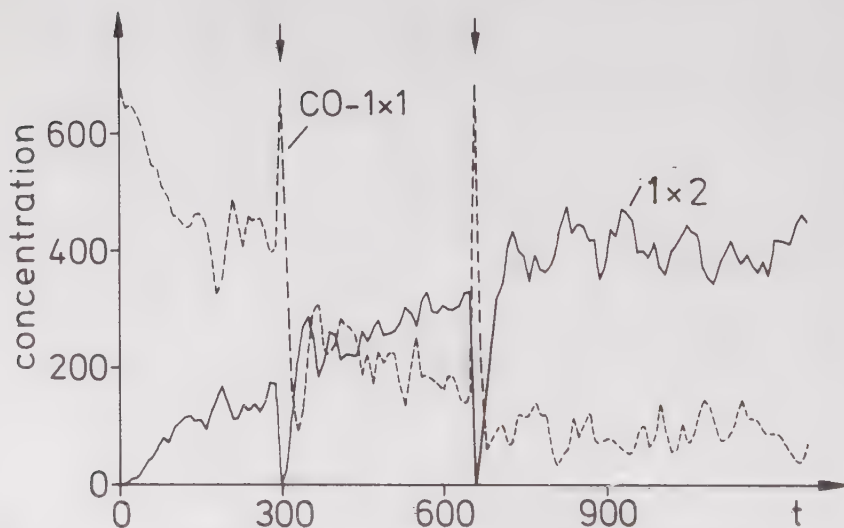


Abb. 79 Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur

a) Experiment aus [129] entnommen. Die Sauerstoffkonzentration ist proportional zur Austrittsarbeit ($\Delta\phi$).

b) 1x2 und CO-1x1-Konzentration im Modell.

A.9.2 Räumliche Strukturbildung

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu Pt(100) ist die Stabilität der Oszillationen an Pt(110), die wie in diesem Kapitel ausgeführt wird, mit der veränderten räumlichen Strukturbildung erklärt werden kann. An Pt(100) traten nur dann autonome regelmäßige Oszillationen auf, wenn nur eine chemische Welle pro Oszillationsperiode entstand, während die Existenz von mehreren Wellen zu unregelmäßigen zeitlichen Verhalten führte. Externe periodische Störungen dagegen vermochten die einzelnen Wellen untereinander zu synchronisieren. Eine Kopplung über die Gasphase konnte hier vernachlässigt werden, da die durch die Reaktion erzeugte Druckänderung (ca. 1%) kleiner ist als die Empfindlichkeit des Systems auf äußere Druckschwankungen (ca. 3%) [185]. An Pt(110) sind die Verhältnisse gerade umgekehrt: Das System reagiert bereits auf Druckmodulationen von ca. 0.5% [129].

Um den Einfluß dieser Druckänderung (Eigenmodulation) auf die Oszillation zu untersuchen, wurde die Simulation ohne (Abb. 80) und mit Eigenmodulation (Abb. 81) durchgeführt. Die unregelmäßigen Oszillationen (Abb. 80) gehen bei Berücksichtigung der Eigenmodulation (Abb. 81b) in regelmäßige Oszillationen über (Abb. 81a). Die Existenz von längeren Plateauphasen (Abb. 82a) und das Aufschaukeln über die Gasphase (Pfeile in a und b) waren typische Merkmale im Experiment (c), die im Modell nie ohne Eigenmodulation beobachtet wurden. Analog zur Modulation an Pt(100) tritt auch hier eine Periodenverdopplung (Abb. 83) auf, die von M. Eiswirth experimentell näher untersucht wurde. Auch dieses Phänomen läßt sich im Zusammenhang mit Pt(100) deuten (Abb. 84). Die bei Pt(100) vorhandenen (vgl. Abb. 24), allerdings experimentell nur selten beobachtete Periodenverdopplung (vgl. Abb. 25), wurde bei Pt(110) durch die Gasphase stabilisiert und damit experimentell leichter zugänglich. Projiziert man den sehr schmalen Oszillations-

bereich von Pt(110) (Abb. 84b) auf den Bereich von Pt(100) (Abb. 84a) und bewegt diesen von links nach rechts, so kommt es zum Übergang von periodischen Oszillationen zur Periodenverdopplung bis hin zu chaotischen Verhalten - ein Phänomen, das vom Experiment bestätigt wird [129].

Das System stabilisiert sich also selbst über die Kopplung in der Gasphase. Diese Kopplung ist an Pt(110) stärker ausgeprägt, da der Oszillationsbereich wesentlich schmaler ist im Vergleich zu Pt(100) und bereits eine kleine Druckänderung das System nahe an die Oszillationsbereichsgrenze bringt.

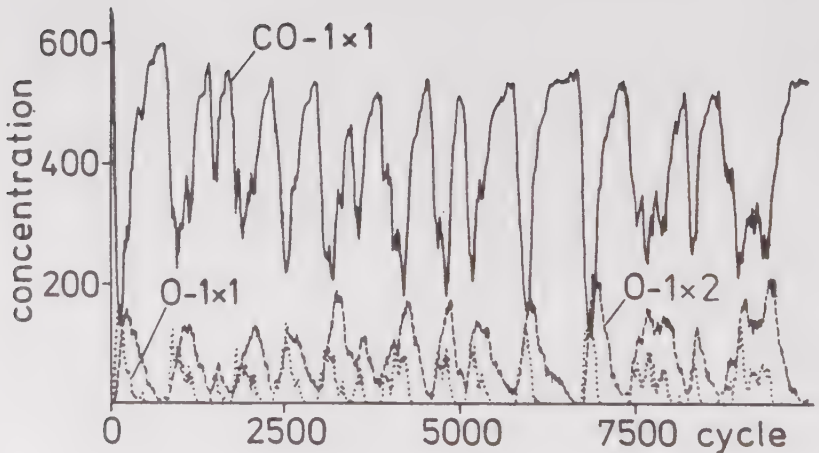


Abb. 80 Unregelmäßige Oszillationen ohne Eigenmodulation. Parameter siehe Anhang A.

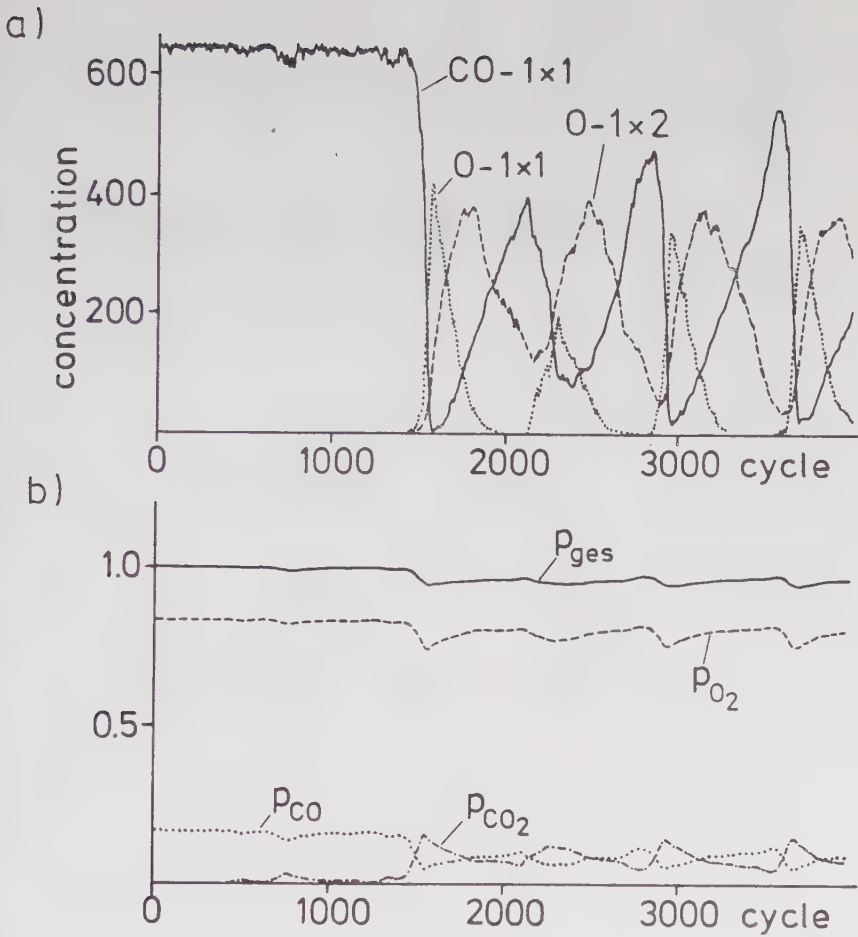


Abb. 81 a) Regelmäßige Oszillationen mit Plateauphasen mit Eigenmodulation.
Parameter siehe Anhang A.
b) Änderung der Gasphasenkonzentrationen.

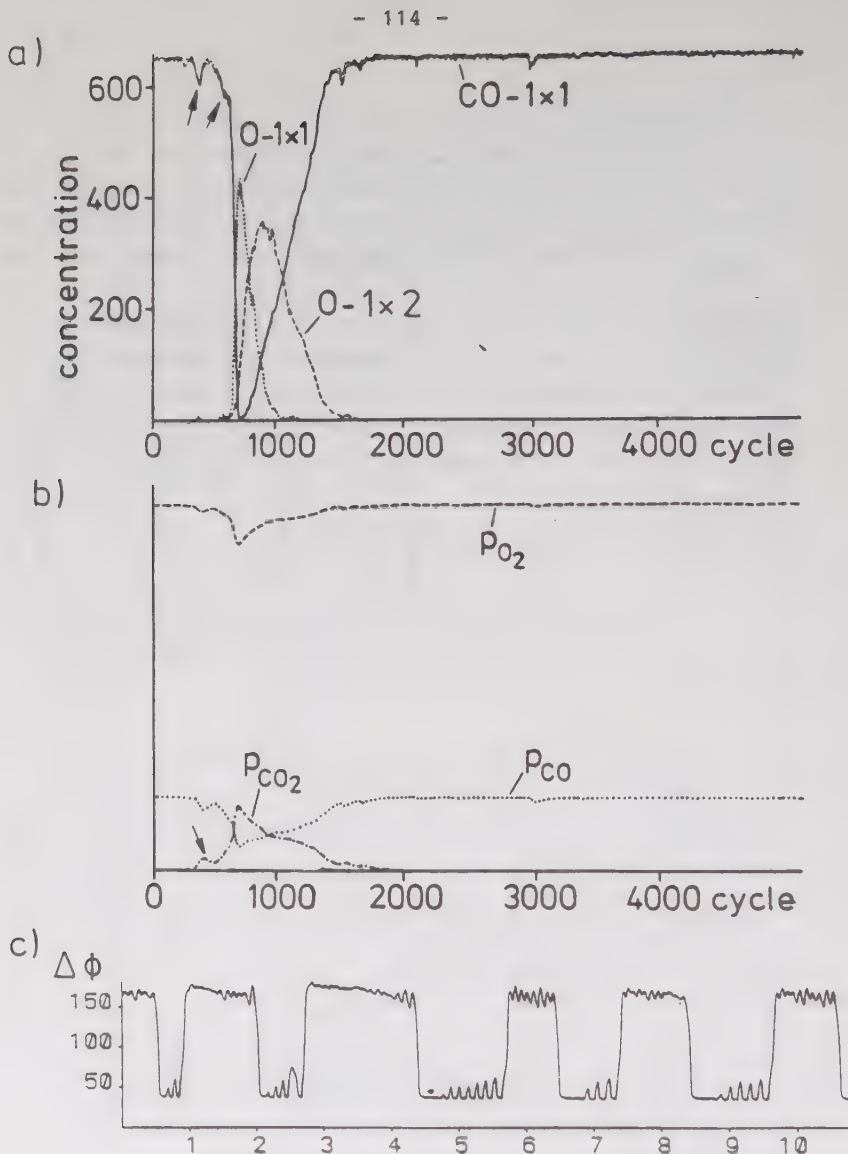


Abb. 82 a) Aufschaukelnde Oszillationen mit längeren Plateauphasen.
 Parameter siehe Anhang A.
 b) Änderung der Gasphasenkonzentrationen.
 c) Experimentelles Ergebnis. Aus [129] entnommen.

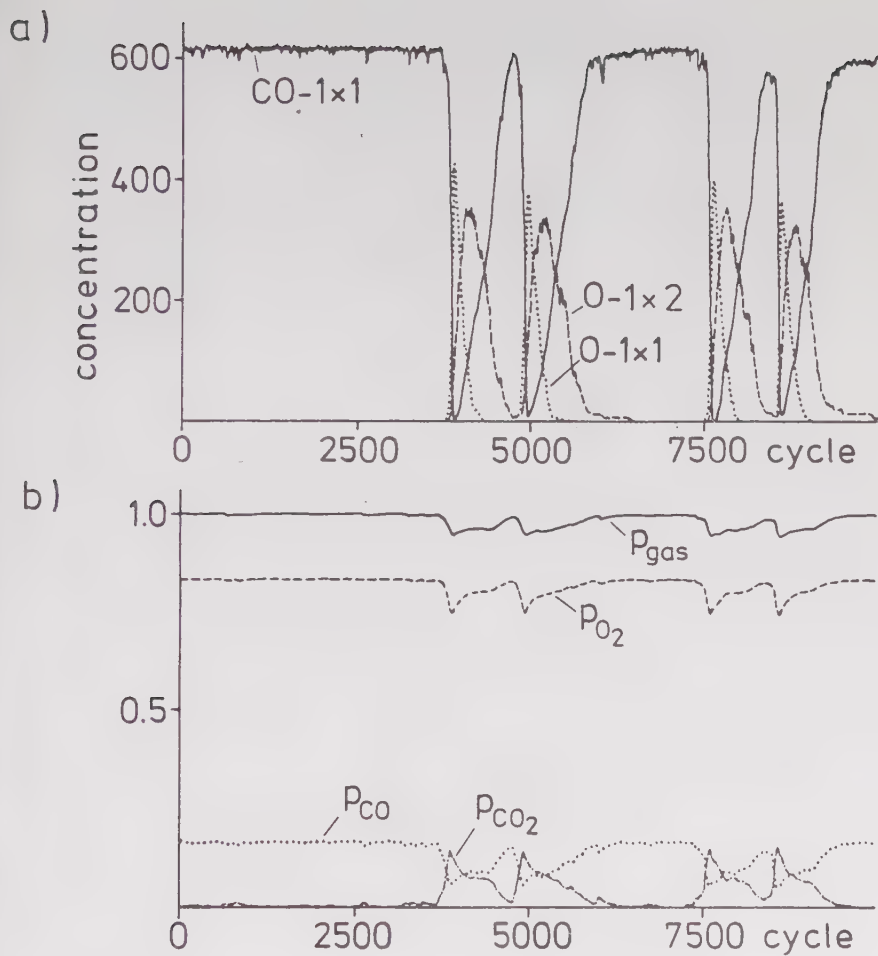
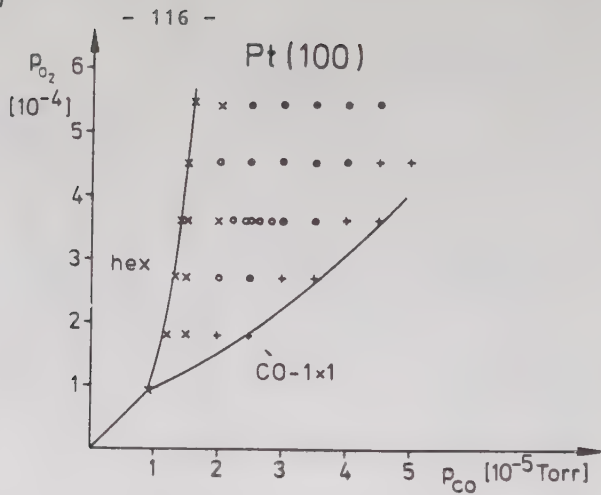


Abb. 83 a) Periodenverdoppelte Oszillationen.
Parameter siehe Anhang A.
b) Änderung der Gasphasenkonzentrationen.

a)



b)

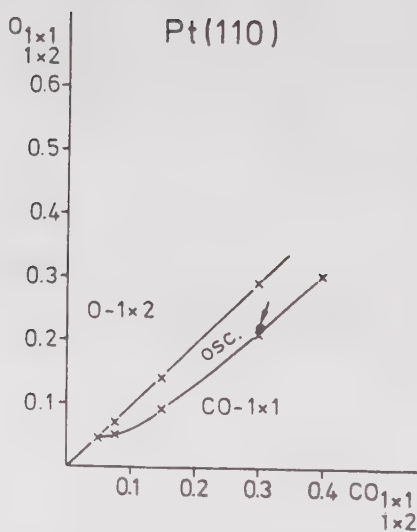


Abb. 84 a) Oszillationsbereich von Pt(100):
 x: regelmäßige Oszillationen (Periode ≈ 40 s)
 o: Periodenverdopplung
 •: Chaos
 +: gedämpfte Oszillationen
 b) Oszillationsbereich von Pt(110):
 Parameter der Simulationen siehe Anhang A.

A.10 Weitere CO-Oxidationsmodelle

A.10.1 Vergleich mit Modellen aus der Literatur

In der Literatur wurden zahlreiche Modelle für die CO-Oxidation an Platin vorgeschlagen. Aber nur wenige beschreiben die Experimente, die unter definierten Bedingungen im Ultrahochvakuum durchgeführt worden sind, richtig. Das beste Modell aus der Literatur ist in Abbildung 85c und 86c gezeigt. Ein Vergleich mit dem Experiment (Abb. 85b und 86b) und dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Modell (Abb. 85a, 86a) zeigt, daß sowohl der Oszillationsbereich (Abb. 85) als auch der Kurvenverlauf (Abb. 86) durch das Zellautomatenmodell besser beschrieben werden kann.

Es sei darauf hingewiesen, daß in Abb. 85b die absoluten Drücke mit einem sehr großen, experimentell bedingten Fehler behaftet sind. Dieser Fehler kann eliminiert werden, in dem man das Verhältnis von Sauerstoff- und CO-Druck im Schnittpunkt der beiden Oszillationsbereichsgrenzen bildet. Für das Experiment ergibt sich ein Wert von 9 (Abb. 85b), für Abb. 85c ein Wert von 20 und für das Zellautomatenmodell ein Wert von 10 (Abb. 85a).

Eine genaue Analyse der Unterschiede der beiden Modelle [120] erlaubt die Konstruktion eines verbesserten Differentialgleichungsmodells (Abb. 87), welches auch die beiden unterschiedlichen Oszillationsformen (Abb. 88, Abb. 89) richtig beschreibt (vgl. Kap. A.6.5). Dieses Modell ist das Verbindungsglied zwischen dem Differentialgleichungsmodell [131] und dem in dieser Arbeit diskutierten Zellautomaten und stellt gleichzeitig die Übersetzung des Zellautomaten in die Form eines Systems von Differentialgleichungen dar. Alle Rechnungen zur räumlichen Selbstorganisation können im Prinzip auch mit diesem Modell durchgeführt werden, sind aber wegen der hohen Rechenzeit unpraktikabel.

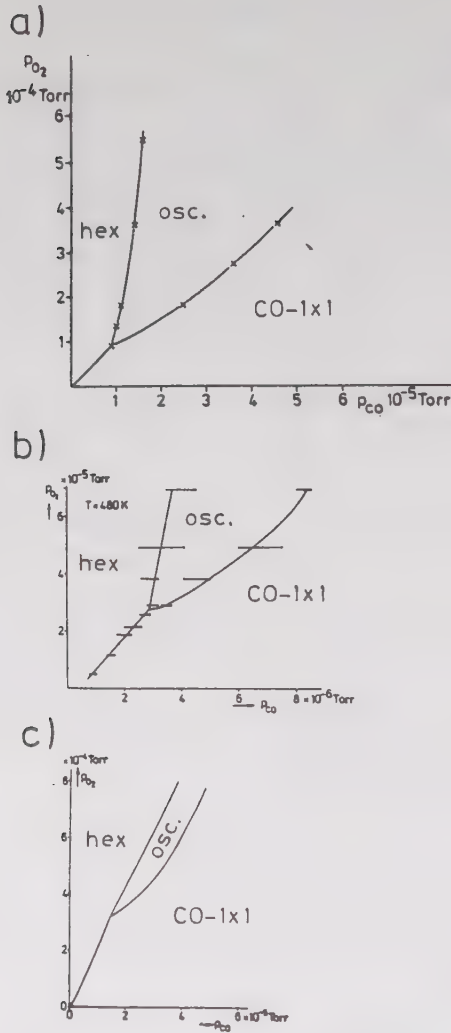


Abb. 85 Oszillationsbereich
a) Zellautomatenmodell.
b) Experiment (aus [185] entnommen).
c) Differentialgleichungsmodell
(aus [131] entnommen).

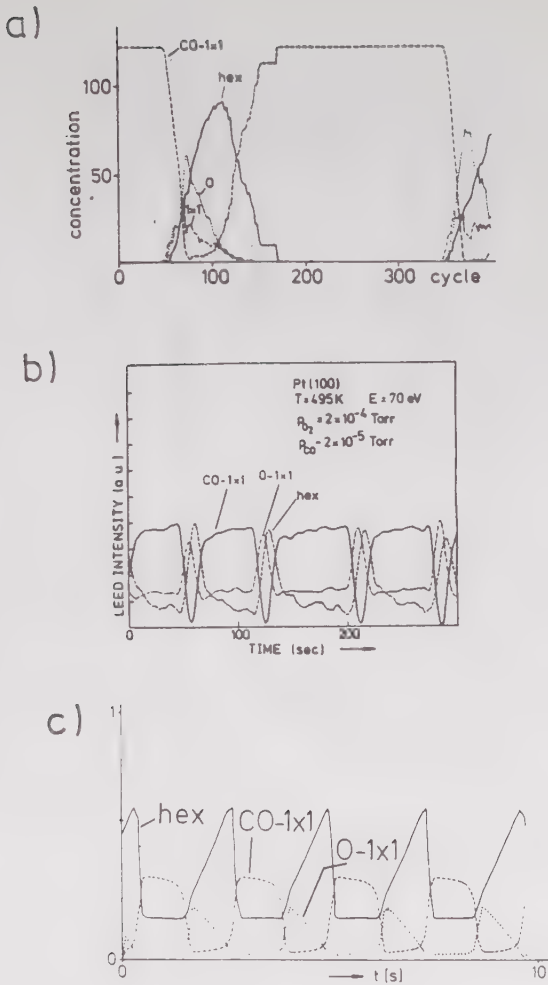


Abb. 86 Kurvenverlauf
a) Zellautomatenmodell.
b) Experiment (aus [130] entnommen).
c) Differentialgleichungsmodell
(aus [131] entnommen).

Adsorption Reaktion Phasenüberg. Desorption

$$\dot{CO} = K_2 \cdot 1 \times 1 - K_1 \cdot O \cdot CO + K_6 \cdot CO \cdot HEX - K_d \cdot CO$$

$$\dot{O} = K_3 \cdot 1 \times 1 - (K_4 \cdot HEX + K_{14} \cdot CO) \cdot O$$

$$\dot{HEX} = K_5 \cdot 1 \times 1 - K_6 \cdot CO \cdot HEX$$

$$1 \times 1 = -(K_2 + K_3) \cdot 1 \times 1 + K_1 \cdot O \cdot CO + (K_4 \cdot HEX + K_{14} \cdot CO) \cdot O - K_5 \cdot 1 \times 1 + K_d \cdot CO$$

$$K_1 = \begin{cases} 0 & \text{für } CO < K_{11} \\ K_{14} & \text{für } CO > K_9 \end{cases}$$

$$K_6 = \begin{cases} 0 & \text{für } CO > K_9 \\ K_{10} & \text{für } HEX > K_7 \end{cases}$$

Abb. 87 Differentialgleichungssystem für die CO-Oxidation an Pt(100). Erläuterung siehe [210].

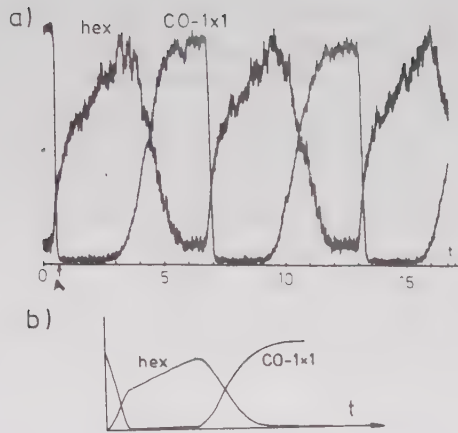


Abb. 88 Experimenteller (a) (aus [120] entnommen) und berechneter (b) Kurvenverlauf.

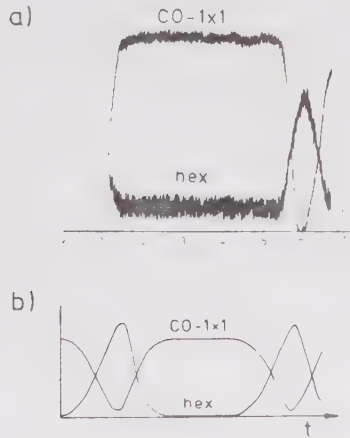


Abb. 89 Experimenteller (a) (aus [120] entnommen) und berechneter (b) Kurvenverlauf.

A.10.2 Mesoskopisches Modell

Die im Kapitel A.5.1 entwickelte Vorstellung von mesoskopischen Oszillatoren wird hier näher ausgeführt (Abb. 90a). Alle bisherigen Simulationen zeigen, daß ein chemischer Oszillator eine Sequenz von bestimmten Zuständen durchläuft. Unter Vernachlässigung der Zwischenschritte sind dies ein erregbarer Zustand (CO-1x1), ein erregter Zustand (O-1x1) und ein refraktärer Zustand (hex) (Abb. 90b). Gleichung I (siehe Anhang A.9) erfüllt diese Eigenschaft. Die räumliche Kopplung der Oszillatoren (Abb. 1c) wurde auf zwei verschiedene Arten realisiert. Über eine reaktive Wechselwirkung und eine Kopplung über Diffusion (siehe Anhang A.9).

Das zeitliche Verhalten (Abb. 91a) der drei Zustände CO, O und hex stimmt qualitativ mit dem Experiment (Abb. 3) und früheren Simulationen (Abb. 12) überein. Die vom Rand aus getriggerten Sauerstoff-Wellen (Abb. 91b) breiten sich auf einer CO-bedeckten Oberfläche (1) von links nach rechts aus. Der Sauerstoffwelle (O) folgt eine hex-Welle () und eine CO-Welle.

Abb. 92 zeigt die Konkurrenz von zwei Triggern mit unterschiedlicher Frequenz. Wie in Abb. 13 dominiert der Trigger mit hoher Frequenz nach einem Konkurrenz- und Selektionsprozeß, und alle weiteren Wellen breiten sich von links nach rechts aus. Die chemischen Wellen können sich aufgrund der refraktären Phase (hex) gegenseitig nicht durchdringen (das Superpositionsprinzip gilt hier nicht).

Mit diesem Modell läßt sich auch der Übergang von regelmäßigen Oszillationen (Abb. 91) zur chemischen Turbulenz (Abb. 93b) simulieren. Während der zu Abb. 93a gehörige räumliche Erregungszustand (Abb. 94a) immer wiederkehrt, ist das zu Abb. 93b gehörige Muster (Abb. 94b) (abgesehen von der Endlichkeit möglicher Kombinationen) völlig regellos.

Eine genaue Analyse von Abb. 94 zeigt, daß neben einer sich nach vorne ausbreitenden Sauerstoffwelle, aufgrund des sehr schnellen Wiederaufbaus der CO-Struktur (1), Sauerstoffwellen (0) auch nach hinten weglaufen, ein Phänomen, welches auch in Simulationen mit dem mikroskopischen Modell auftrat. Bei geeigneten Parametern, Anfangsbedingungen und Anzahl von Kompartments entsteht ein periodisches Muster (ohne Triggerung) (Abb. 94a), unter anderen Bedingungen ein chaotisches Muster (Abb. 94b).

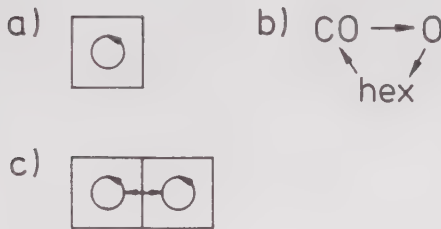


Abb. 90 Ein mesoskopischer Oszillator (a) durchläuft der Reihe nach drei Zustände (b). Die räumliche Kopplung (c) kann über eine reaktive Wechselwirkung oder über Diffusion geschehen.

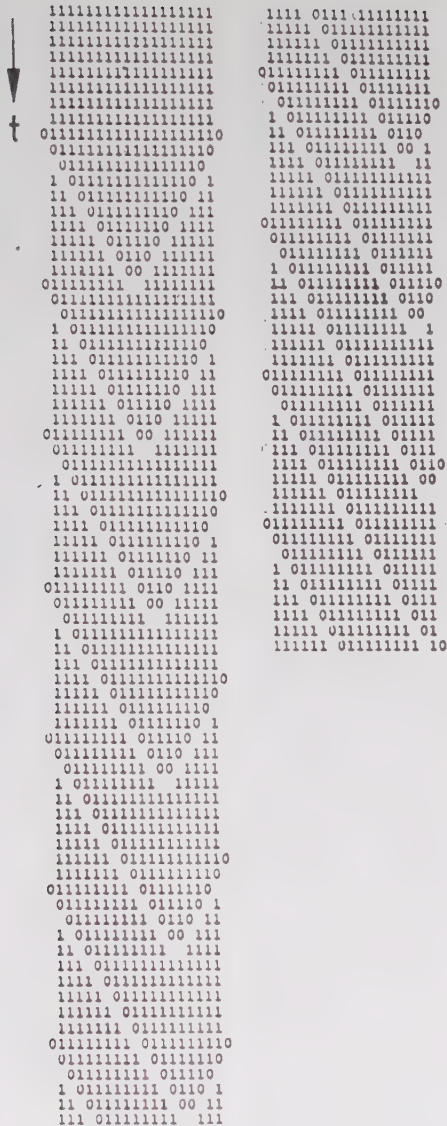


Abb. 92 Konkurrenz und Selektion von zwei Randtriggern mit unterschiedlicher Frequenz.
Parameter siehe Anhang A.

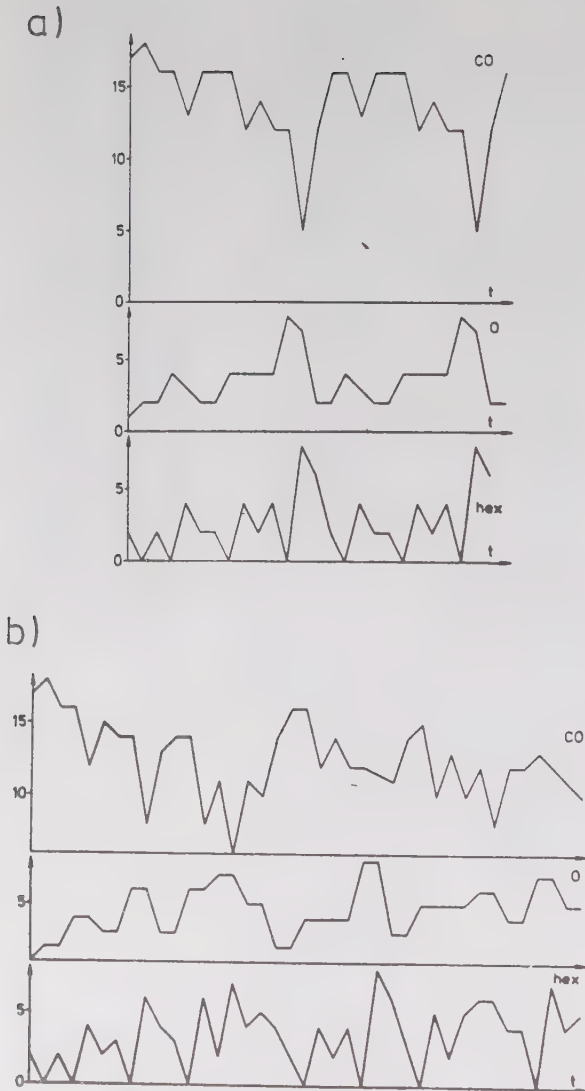


Abb. 93 a) Regelmäßige Oszillationen.
b) chemische Turbulenz.
Parameter siehe Anhang A.

		0 CO hex				0 CO hex	
a)				b)			
↓	1 1100111111111111	1	17 2	↓	11 0111111111111111	1	17 2
↑	110 0111111111111111	2	18 0		11110011111111111111	2	18 0
	10011001111111111111	4	16 0		1110 0111111111111111	2	16 2
	1 00 0111111111111111	3	13 4		11001100111111111111	4	16 0
	111 1100111111111111	2	16 2		10 00 01111111111111	4	12 4
	1111110 01111111111111	2	16 2		1011 1100111111111111	3	15 2
	11111001100111111111	4	16 0		1 011110 011111111111	3	14 3
	11110 00 011111111111	4	12 4		11001100110011111111	6	14 0
	1110011 110011111111	4	14 2		10 00 00 0111111111	6	8 6
	110 011110 01111111	4	12 4		1011 11 110011111111	3	13 4
	10011001100110011111	8	12 0		1 0111111110 011111	3	14 3
	1 00 00 00 011111	7	5 8		11001111110011001111	6	14 0
	111 11 11 11001111	2	12 6		10 011110 00 01111	6	8 6
	111111111111110 011	2	16 2		101100110011 110011	7	11 2
	111111111111110011001	4	16 0		1 00 00 011110 01	7	6 7
	11111111111110 00 1	3	13 4		11 11 110011001101	5	11 4
	1111111111110011 111	2	16 2		11111111110 00 00 1	5	10 5
	11111111110 0111111	2	16 2		111111110011 11 11	2	14 4
	111111111100110011111	4	16 0		111111110 0111111111	2	16 2
	1111111110 00 01111	4	12 4		11111100110011111111	4	16 0
	11111110011 1100111	4	14 2		111110 00 01111111	4	12 4
	1111110 011110 011	4	12 4		11110011 1100111111	4	14 2
	11111001100110011001	8	12 0		1110 011110 011111	4	12 4
	11110 00 00 00 1	7	5 8		11001100110011001111	8	12 0
	1110011 11 11 111	2	12 6		10 00 00 00 01111	8	4 8
	110 0111111111111111	2	16 2		1011 11 11 110011	3	11 6
	10011001111111111111	4	16 0		1 01111111111110 01	3	14 3
	1 00 01111111111111	3	13 4		1100111111111111001101	5	15 0
	111 1100111111111111	2	16 2		10 0111111110 00 1	5	10 5
	1111110 011111111111	2	16 2		101100111111110011 11	5	13 2
	11111001100111111111	4	16 0		1 00 011110 011111	5	10 5
	11110 00 0111111111	4	12 4		11 1100110011001111	6	12 2
	1110011 110011111111	4	14 2		111110 00 00 0111	6	8 6
	110 011110 0111111	4	12 4		11110011 11 110011	4	12 4
	10011001100110011111	8	12 0		1110 0111111110 01	4	12 4
	1 00 00 00 01111	7	5 8		11001100111111001101	7	13 0
	111 11 11 1100111	2	12 6		10 00 011110 00 1	7	6 7
	111111111111110 011	2	16 2		1011 1100110011 11	5	11 4
	11111111111110011001	4	16 0		1 011110 00 011111	5	10 5
	111111111110 00 1	3	13 4		1100110011 11001111	6	12 2
	111111111110011 111	2	16 2		10 00 01110 0111	6	8 6
	1111111110 0111111	2	16 2		1011 1100110011001101	7	11 2
	11111111001100111111	4	16 0		1 011110 00 00 01	7	6 7
	11111110 00 01111	4	12 4		1100110011 11 1101	5	11 4
	1111110011 1100111	4	14 2		10 00 011111110 1	5	10 5
	111110 011110 011	4	12 4		1011 110011111110011	5	13 2
	11111001100110011001	8	12 0		1 011110 011110 01	5	10 5
	11110 00 00 00 1	7	5 8		11001100110011001101	9	11 0
	1110011 11 11 111	2	12 6		10 00 00 00 00 01	9	2 9
	110 0111111111111111	2	16 2		1011 11 11 11 111	1	11 8
	10011001111111111111	4	16 0		1 011111111111111111	1	18 1
	1 00 01111111111111	3	13 4		11001111111111111111	2	18 0
	111 1100111111111111	2	16 2		10 0111111111111111	2	16 2
	1111110 0111111111	2	16 2		10110011111111111111	3	17 0
	11111001100111111111	4	16 0		1 00 01111111111111	3	14 3
	11110 00 0111111111	4	12 4		11 1100111111111111	2	16 2
	1110011 110011111111	4	14 2		111110 011111111111	2	16 2
	110 011110 0111111	4	12 4		11110011001111111111	4	16 0
	10011001100110011111	8	12 0		1110 00 0111111111	4	12 4
	1 00 00 00 01111	7	5 8		110011 11001111111111	4	14 2
	111 11 11 1100111	2	12 6		10 011110 01111111	4	12 4
	111111111111110 011	2	16 2		10110011001100111111	7	13 0
	1111111111110011001	4	16 0		1 00 00 00 01111	7	6 7
	111111111110 00 1	3	13 4		11 11 11 11001111	2	12 6
	111111111110011 111	2	16 2		11111111111110 0111	2	16 2
	11111111110 0111111	2	16 2		11111111111001100111	4	16 0
	11111111001100111111	4	16 0		111111111110 00 01	4	12 4
	11111110 00 01111	4	12 4		11111111110011 1101	3	15 2
	11111110011 1100111	4	14 2		1111111110 011110 1	3	14 3
					11111111001100110011	6	14 0
					11111110 00 00 01	6	8 6
					1111110011 11 1101	3	13 4
					111110 0111111110 1	3	14 3
					11110011001111110011	6	14 0
					1110 00 01110 01	6	8 6
					110011 110011001101	7	11 2
					10 011110 00 00 1	7	6 7
					101100110011 11 11	5	11 4

Abb. 94 Räumliche Muster zu Abb. 93.

Das mesoskopische Modell für die CO-Oxidation an Pt(100) und Pt(110) weist große Ähnlichkeit mit einem in der Literatur vorgeschlagenen Modell [239] zur chemischen Turbulenz auf. Außerdem lassen sich Gemeinsamkeiten und Analogien zu dem von A. Windemuth und C. Niedermeier entwickelten Amöbenmodell und Modellen zu Nervennetzen [5] aufstellen. In allen Fällen gleicht die Erregung einem Steppenbrand, dessen Brandzone sich kreisförmig ausbreitet und hinter der erst die Steppe nachwachsen muß, bevor sich eine neue Brandwelle ausbreiten kann.

A.10.3 Analogien zu anderen Modellen

Neben den in [120] beschriebenen Analogien zur Verhulst-Peart'schen Gleichung und zum Lotka-Volterra-Modell, wird hier eine Analogie zum Feigenbaum-Szenario aufgezeigt die durch neueste tunnelmikroskopische Untersuchungen [211] bestätigt wird. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß die kleinste Einheit aus der die Oberfläche eines Pt(100)-Kristalls zusammengesetzt ist, aus Gruppen von 5-6 Atomen besteht. Dies entspricht 2-3 Adplätzen (Abb. 95a). Alle möglichen Kombinationen die aus der Wechselwirkung von zwei Untereinheiten entstehen, lassen sich in b) und c) zusammenfassen (Zwischenschritte sind weggelassen).

Eine mit CO bedeckte Oberfläche wird unter Oszillationsbedingungen durch Abreaktion in eine sauerstoffbedeckte Fläche übergeführt (b). Durch weitere Abreaktion stellt sich entweder der Ausgangszustand wieder ein oder es bildet sich über den Phasenübergang ($1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$) die hex-Phase (c).

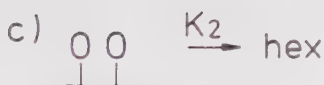
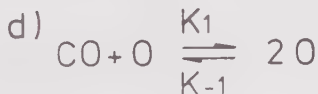
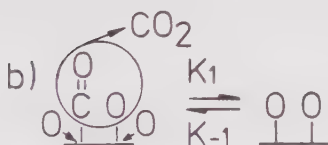


Abb. 95 Die kleinste Einheit der Oberfläche enthält zwei Ad-Plätze (a). Aus der möglichen Kombination wurden die für die Oszillation relevantesten ausgewählt (b, c). Reaktionschema d) und e).

Aus b) und c) lassen sich Reaktionsschemen d) und e) ableiten und in eine mathematische Form bringen (I), die dem Feigenbaum-Szenario (II) äquivalent ist [212]. (Herleitung siehe [120].)

$$(I) \quad \dot{O} = (a - bO) \cdot O$$

$$a: = k_1 \cdot CO - k_2$$

$$b: = k_{-1}$$

O: Sauerstoffkonzentration

CO: CO-Konzentration

$$(II) \quad O_{n+1} = r \cdot O_n (1 - O_n)$$

O_n : Sauerstoffkonzentration zum Zeitpunkt n

r: Parameter

Man unterscheidet in Abhängigkeit von r folgende Verhaltensweisen:

1. Die Sauerstoffkonzentration (d.h. die Folge O_n) strebt gegen Null für $r < 1$
2. Für $1 < r < 3$ nimmt die Sauerstoffkonzentration einen endlichen Wert an.
3. Das System zeigt oszillatorisches Verhalten für $3 < r < 3.57$.
4. Für $r > 3.57$ ändert sich die Sauerstoffkonzentration chaotisch.

B. Selbstorganisation bei der Nervenreizleitung an Membranoberflächen

B.1 Einleitung



"Dieses von Escher stammende Bild zweier Hände, die sich gegenseitig zeichnen, verdeutlicht die Problematik der Selbstorganisation: Der Ordner (die eine Hand) bedingt das Verhalten der Einzelteile (die andere Hand) und wird umgekehrt in seinem Verhalten wieder durch das Verhalten der Einzelteile bestimmt." (Hermann Haken, Erfolgsgeheimnisse der Natur)

Der erste Teil dieser Arbeit versuchte zu zeigen, daß bereits in sehr einfachen Systemen der unbelebten Natur komplizierte raumzeitliche Strukturen entstehen, die im Rahmen der Theorie der Synergetik mit einem Konkurrenz- und Selektionsprozeß und dem Versklavungs- und Zufallsprinzip erklärt werden können. Ziel des zweiten Teils ist es zu klären, in wie weit diese Prinzipien der Selbstorganisation auf komplexere dynamische Systeme der belebten Natur übertragbar sind.

Als Beispiel wurde die Nervenreizleitung gewählt. Nervenzellen, wie auch andere Zellen unseres Körpers werden durch eine Lipoid-Eiweiß-Membran begrenzt, die ein erregbares Medium darstellt, in der sich lokale Ströme, wie oben geschildert, ebenfalls steppenbrandartig ausbreiten. Das von Hodgkin und Huxley [222, 223] aufgrund von Beobachtungen an Tintenfischneuronen entwickelte mathematische Modell beschreibt befriedigend das Zeitverhalten eines Nervenim-

pulses. Kernstück des Modells sind nichtlineare Evolutionsgleichungen wie sie in Theorien über spontan musterbildende Systeme aufgestellt werden. Will man auch die räumliche Selbstorganisation in zwei Dimensionen mit vertretbaren Rechenzeiten und in möglichst einfacher Form beschreiben, bietet sich auch hier die Zellautomatentechnik an.

Abbildung 96a zeigt die Membranleitfähigkeiten für Natrium (g_{Na}) und Kalium (g_K) während des Aktionspotentials am Tintenfischnerv (V_m), Abbildung 96b die Ausbreitung eines Nervenimpulses entlang der Membranoberfläche.

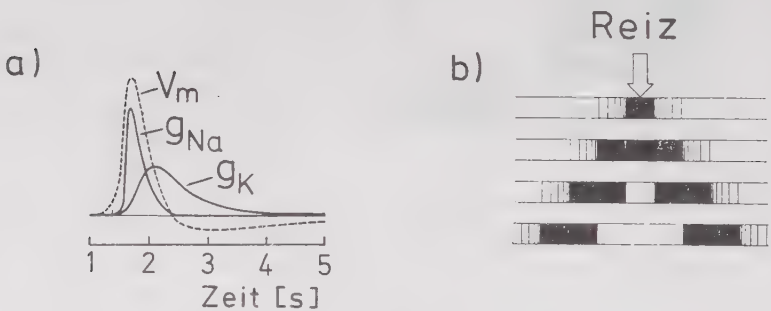


Abb. 96a) Membranleitfähigkeiten für Natrium(g_{Na}) und Kalium (g_K) während des Aktionspotentials V_m . (Aus [100] entnommen).

b) Ausbreitung eines Nervenimpulses entlang der Membranoberfläche. (Aus [216] entnommen).

B.2 Modellbeschreibung

Um diese zeitliche und räumliche Selbstorganisation an Membranen zu untersuchen wurde ein Zellautomatenmodell entwickelt, welches die Membran durch zwei Oberflächen darstellt, die durch Kanäle miteinander verbunden sind (Abb. 97a). Jede der beiden Oberflächen (i, a) wird in einzelne Kompartments eingeteilt mit K^+ -Poren (hier mit (A) bezeichnet) und Na-Kanälen (B).

Insgesamt können 256 verschiedene Kanaltypen definiert werden. Die drei wichtigsten davon sind die Kalium-Poren, die immer geöffnet sind und die spannungsabhängigen Na- und K-Kanäle. Aus der Membranphysiologie [217, 218, 219] weiß man, daß der spannungsabhängige Na-Kanal in drei verschiedenen Zuständen existieren kann (O, ZA, Z). Der offene Kanal (O) schließt mit einer Zeitkonstanten τ (Abb. 97b). Der geschlossene Kanal (Z) geht in den aktivierbaren Zustand (ZA) über, falls die lokale Spannung am Kanal negativer als ein Schwellenwert U_1 ist. Nur aus dem Zustand ZA kann der Kanal geöffnet werden, wenn die Spannung positiver als U_2 ist.

Das Verhalten des spannungsabhängigen K^+ -Kanals [217] kann durch zwei Zustände beschrieben werden (Abb. 97c). Der geschlossene Kanal (Z) geht in den geöffneten Zustand (O) über, falls die lokale Membranspannung positiver als ein Schwellenwert U_2 ist. Der Kanal schließt, wenn die Spannung negativer als U_1 wird. Im Gegensatz zum Na-Kanal bleibt der K-Kanal bei anhaltender Depolarisation geöffnet.

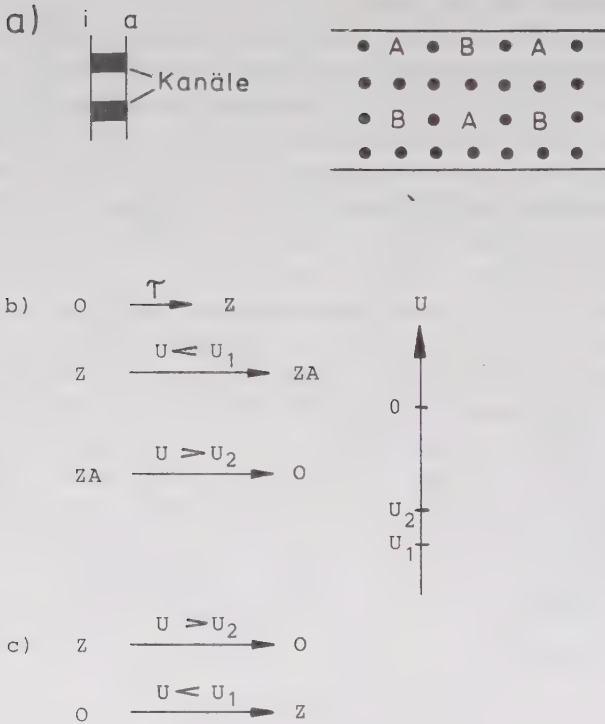


Abb. 97 a) Im Modell wird die Membran durch zwei Oberflächen repräsentiert, die durch Kanäle miteinander verbunden sind.
Die beiden Oberflächen (i, a) werden in einzelne Kompartments eingeteilt mit K-Poren (A) und Na-Kanälen (B).
b) Mechanismus des spannungsabhängigen Na-Kanals.
c) Mechanismus des spannungsabhängigen K-Kanals.

Außerdem weiß man aus der Membranphysiologie [217, 220, 221], daß die Membraneigenschaften und die intra- und extrazellulären Ionenkonzentrationen die Vorgänge an Zelloberflächen bestimmen. Die Dynamik des Modells läßt sich deswegen durch drei elementare Schritte beschreiben (Abb. 98a):

1. Dem Auftreffen von Ionen auf die Membranoberfläche
2. Durchgang von Ionen durch die Membran
3. Mechanismus der Fortleitung

Zu 1. Die Auftreffrate jeder einzelnen Ionensorte auf die Membranoberfläche ist umso größer, je höher die Konzentration des entsprechenden Stoffes in der Lösung ist:

Auftreffrate $\sim$ Konzentration.

Im Zellinneren sind die Konzentrationen von Kaliumionen (K^+) und großen Eiweißionen (A^-) hoch, im Extrazellulärraum überwiegen Natrium- und Chlorionen (Abb. 98b) [220].

Zu 2. Der Durchgang von geladenen Teilchen durch eine Pore hängt von der lokalen elektrischen Spannung zwischen Membraninnen- und -außenseite ab (Abb. 98c). Die Wahrscheinlichkeit für den Durchgang d nimmt mit zunehmender Spannung U ab, da nur Ionen mit hoher kinetischer Energie die Barriere überwinden können. Quantitativ wird diese Spannungsabhängigkeit durch den Boltzmann-Faktor beschrieben:

$$d \sim e^{-K \cdot U}$$

K: Konstante.

Zu 3. Aufgrund der hohen Membranleitfähigkeit und des großen Konzentrationsunterschiedes für Kalium (Abb. 98d) strömt K^+ aus der Zelle aus und wird von den nicht durchlässigen schweren Eiweißionen (A^-) an der Membranoberfläche zurückgehalten. Diese so erzeugten Ladungsüberschüsse (Ruhemembranpotential) sammeln sich aufgrund elektrostatischer Abstoßung an der Oberfläche an (Abb. 98e) und werden von gleich großen entgegengesetzten Ladungen auf der anderen Seite kompensiert. Eine Änderung dieser Ladungsverteilung z.B. durch den Einstrom von einem Na^+ -Ion (Abb. 98f) bewirkt eine Neutralisierung und damit die Entladung des Membrankondensators [217, 220].

Diese Prozedur (1-3) wird für jeden Kanal pro Zeiteinheit einmal durchlaufen. Eine genaue Beschreibung der Programmprozedur ist in [225] zu finden.

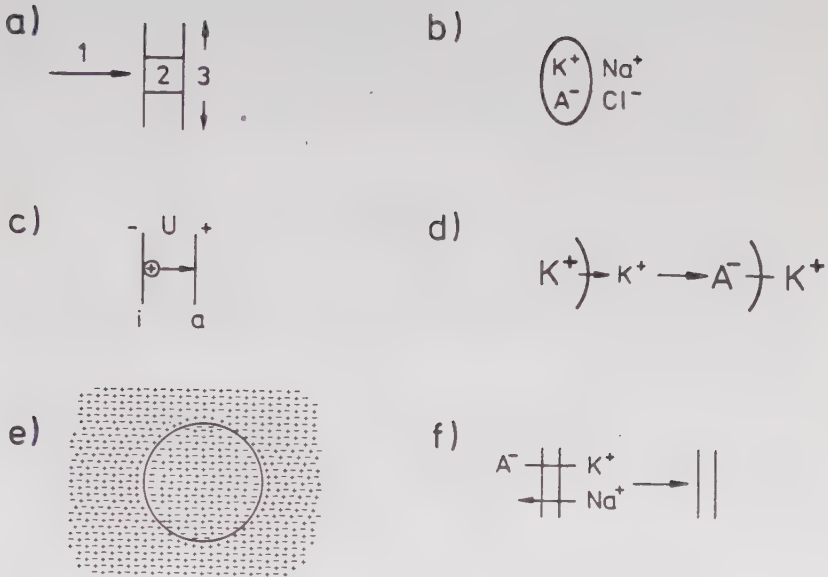


Abb. 98 a) Der Mechanismus des Modells lässt sich in drei elementare Schritte aufteilen.
 b) Konzentrationsverhältnisse im Intra- und Extrazellulärraum.
 c) Mit zunehmender Spannung U wird der Durchgang eines positiv geladenen Teilchens von $-$ nach $+$ immer unwahrscheinlicher.
 d) Der große Konzentrationsgradient für Kalium führt zum Aufbau eines Ruhepotentials mit K^+ -Ionen im Extra- und A^- -Ionen im Intrazellulärraum.
 e) Ladungsüberschüsse konzentrieren sich an der Oberfläche der Membran. Aus [217] entnommen.
 f) Einstömendes Na^+ bewirkt eine Entladung des Membrankondensators.

B.3 Theoretische Ergebnisse

"Komm, drücke mich recht zärtlich an dein Herz!
Doch nicht zu fest, damit das Glas nicht springe!
Das ist die Eigenschaft der Dinge:
Natürlichem genügt das Weltall kaum;
Was künstlich ist, verlangt geschloßnen Raum."
(Goethe, Faust II)

B.3.1 Nernst- und Goldmangleichung

In den ersten Simulationen soll die Richtigkeit des Modells anhand der Nernst- und Goldmangleichung überprüft werden.

Die Größe des durch den Kaliumausstrom erzeugten Ruhepotentials wird mathematisch durch die Nernstgleichung beschrieben [220, 221]. Die Spannung U ist proportional zum $\ln$ des Konzentrationsverhältnisses C_i/C_a

$$U = \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \ln \frac{C_i}{C_a}$$

R: Gaskonstante

Z: Ladungszahl

F: Faraday-Konstante

Ist die Membran für mehrere Ionensorten (C_1, C_2) durchlässig, so ist die Nernstgleichung durch die Goldmangleichung zu ersetzen [220, 221].

$$U \sim \ln \frac{P_1 \cdot C_1^i + P_2 \cdot C_2^i + \dots}{P_1 \cdot C_1^a + P_2 \cdot C_2^a + \dots}$$

P_1, P_2 : Permeabilitäten für den Stoff 1 und 2.

Abb. 99 zeigt im Modell die Abhängigkeit der Membranspannung ($Q_{\text{außen}}$) von dem Konzentrationsverhältnis wie sie von der Nernst- und Goldmangleichung gefordert wird. Die Spannung U ($U \sim Q_{\text{außen}}$, siehe Anhang B) steigt linear mit wachsendem Konzentrationsunterschied an.

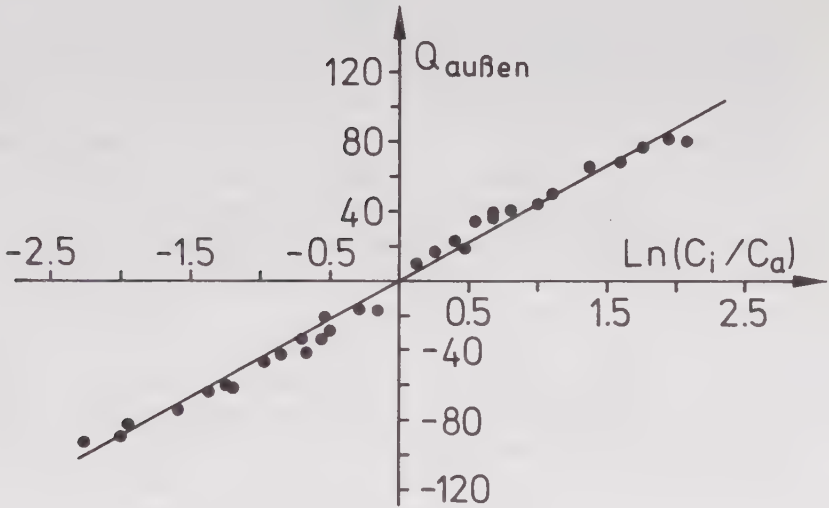


Abb. 99 Berechnete Membranspannung ($U \sim Q_{\text{außen}}$) als Funktion des Konzentrationsunterschiedes.
Siehe auch Anhang B.

B.3.2 Zeitliche und räumliche Selbstorganisation

Das Modell erklärt neben der Nernst- und Goldmangleichung auch die zeitliche und räumliche Selbstorganisation (vgl. Abb. 96) an Membranen, wie sie im Experiment beobachtet wird. Dies soll anhand des zeitlichen Verlaufs beim Aktionspotential, der Ausbreitung von Nervenimpulsen entlang der Membranoberfläche und der dazugehörigen Änderung der Kalium- und Natriumleitfähigkeiten exemplarisch aufgezeigt werden.

B.3.2.1 Zeitverlauf beim Aktionspotential

Die Erregungsleitung an Nerven - eines der faszinierendsten Probleme der Biologie - ist im wesentlichen ein Membranphänomen [224]. Der Zusammenbruch des Ruhepotentials durch den Einstrom von Natriumionen pflanzt sich wie ein Lauffeuer über die volle Länge der Nervenfasern fort. Wie kommt es zu diesen plötzlichen Permeabilitätsänderungen der Nervenmembran?

Zunächst zum Zeitverlauf eines berechneten Aktionspotentials (Abb. 100). Ausgehend von der Spannung $U = 0$ stellt sich das Ruhemembranpotential ein, das auf K^+ und A^- Ionen zurückzuführen ist (I). Bei $t = 200$ wird ein Reiz gesetzt, der einen Teil der Na-Kanäle öffnet. Durch den Einstrom von Natrium kommt es zur Entladung des Membrankondensators und zur Öffnung weiterer Na-Kanäle (II). Eine positive Membranspannung wird von Na^+ und Cl^- -Ionen erzeugt. Die spannungsabhängigen Na-Kanäle schließen mit der Zeitkonstante τ , so daß der K-Ausstrom mit zunehmender Zeit überwiegt und die Ausgangssituation wieder herstellt (III).

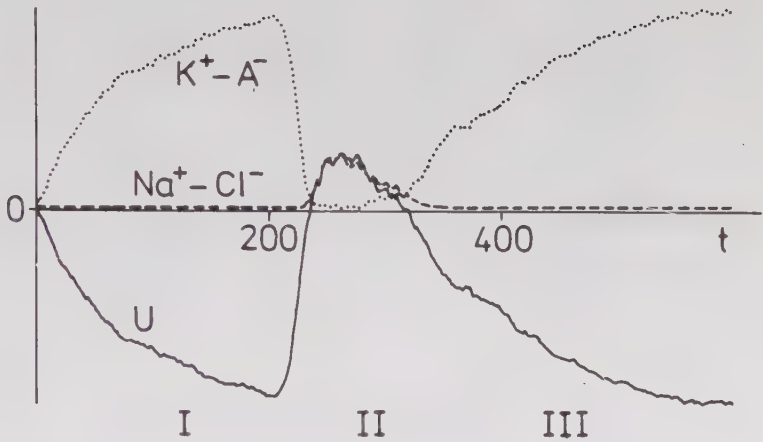


Abb. 100 Zeitverlauf eines berechneten Aktionspotentials (U) mit den dazugehörigen Ionenkonzentrationen von K^+-A^- (.....) und Na^+-Cl^- (---). Parameter siehe Anhang B.

B.3.2.2 Ausbreitung eines Nervenimpulses

Die dazugehörige Ausbreitung eines Nervenimpulses entlang der Membranoberfläche ist in Abb. 101 zu sehen. Bei der Membranspannung $U = 0$ (Zyklus 0) sind nur die K-Poren geöffnet (A). Die spannungsabhängigen Na-Kanäle befinden sich im geschlossenen Zustand (b, c). Durch den K-Ausstrom baut sich allmählich ein Ruhemembranpotential auf (Zyklus 50 und 200), das aus K^+ -A $^-$ -Ionen besteht (2) und die spannungsabhängigen Na-Kanäle in den aktivierbaren Zustand (b, c) versetzen. Bei $t = 200$ wird in der Mitte ein Reiz gesetzt, der einen lokalen Abbau von K^+ -A $^-$ -Ionen bewirkt. Zur besseren Unterscheidung wurden die Na-Kanäle in diesem Gebiet mit einem C bezeichnet. An dieser Stelle öffnen die Na-Kanäle (C) zuerst (Zyklus 212) und bewirken einen Na-Einstrom der benachbarte Na-Kanäle (Zyklus 245) bis zur Öffnungsschwelle depolarisiert (B). Es kommt zu einem fortgeleiteten Aktionspotential, das den Membrankondensator entlädt. Eine positive Membranspannung wird von Na $^+$ -Cl $^-$ -Ionen (3) erzeugt. Das Aktionspotential breitet sich aus und erfaßt die ganze Membranoberfläche (Zyklus 280). Mit der Zeitkonstante τ gehen die Na-Kanäle in den geschlossenen Zustand über (b, c), so daß mit zunehmender Zeit (Zyklus 350) der K^+ -Ausstrom durch die geöffneten K-Poren überwiegt und schließlich im Zyklus 700 wieder die Ausgangssituation herstellt. Der Nerv ist nun bereit den nächsten Impuls aufzunehmen.

B.3.2.3 Ströme und Leitfähigkeiten

Der daraus berechnete Zeitverlauf für das Aktionspotential U und für den Natrium- und Kaliumstrom (Abb. 102) ist mit den experimentellen Kurven in Abb. 103a zu vergleichen. Die Leitfähigkeiten g_i berechnen sich aus den Strömen I_i mit Hilfe der Formel:

$$g_i = \frac{I_i}{U}$$

In Abb. 103 ist der Zusammenhang zwischen den Strömen (Abb. 103c) und den Leitfähigkeiten (Abb. 103b) gezeigt. Die Simulationsergebnisse (Abb. 103b) stimmen sehr gut mit den experimentellen Kurven (Abb. 103a) überein. Die Depolarisation (Ansteigen der Spannung) ist auf eine erhöhte Na-Leitfähigkeit, die Repolarisation auf eine erhöhte K-Leitfähigkeit zurückzuführen.

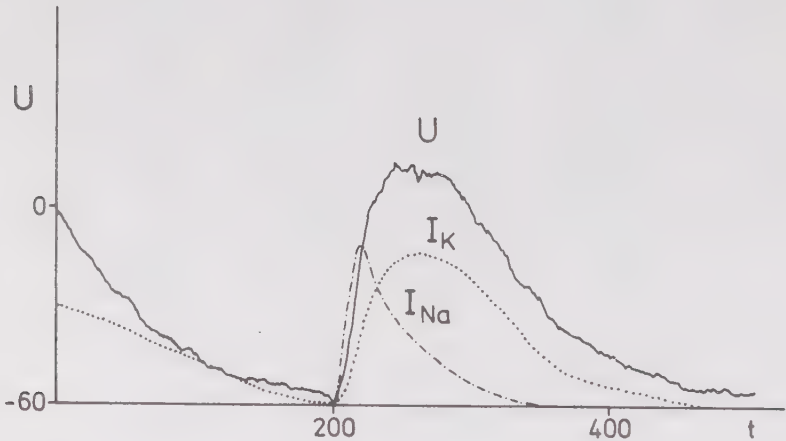


Abb. 102 Berechneter Zeitverlauf für das Aktionspotential (U) und den Natrium- (I_{Na}) und Kaliumstrom (I_K). Parameter siehe Anhang B.

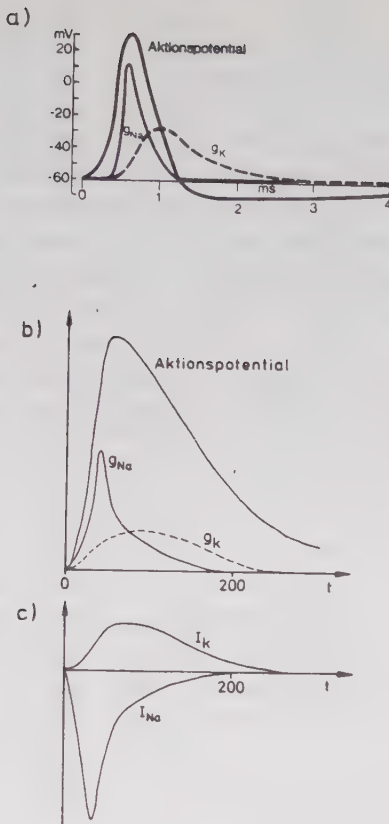


Abb. 103a) Experimentelle Kurven für die Membranleitfähigkeiten g_{Na} und g_K während des Aktionspotentials am Tintenfisch-Riesenaxon. Aus [220] entnommen.

b) Berechnete Membranleitfähigkeiten g_{Na} und g_K während eines Aktionspotentials.

c) Dazugehöriger Natrium- (I_{Na}) und Kaliumnetto-
strom (I_K). Parameter siehe Anhang B.

Die bisherigen Untersuchungen hatten das Ziel, ein möglichst einfaches qualitatives Modell für die zeitliche und räumliche Selbstorganisation an Membranen zu entwerfen. Die gute Übereinstimmung der Simulationen mit dem Experiment bestätigen den Erfolg dieser Bemühungen.

B.3.2.4 Quantitative Aspekte

Die genaue Kenntnis der Konzentrationsverhältnisse am Tintenfisch-Riesenaxon (siehe Anhang B) ermöglicht Simulationen, die über den qualitativen Aspekt im letzten Kapitel hinausgehen. Abb. 104 zeigt die Ausbreitung eines Nervenimpulses entlang der Membranoberfläche. Diese Simulation ist mit Abb. 101 zu vergleichen. Der wesentliche Unterschied liegt an der Beteiligung der Chlorionen (4) am Ruhemembranpotential (Zyklus 30, 200, 269, 510, 800). Aufgrund der guten Membranleitfähigkeit und des hohen Konzentrationsunterschiedes für Chlor (Anhang B) wird das Ruhepotential von K^+ - und von Cl^- -Ionen erzeugt.

Ein genauer Vergleich des gemessenen Aktionspotentials mit dem berechneten (Abb. 103) läßt erkennen, daß die im Experiment beobachtete Hyperpolarisation (Spannung negativer als Ruhepotential) vom Modell nicht wiedergegeben wird. Abb. 105 zeigt eine Simulation mit spannungsabhängigen Kaliumkanälen. Das berechnete Aktionspotential Abb. 105a schwingt über das Ruhepotential hinaus (Hyperpolarisation). Dies stimmt mit dem experimentellen Kurvenverlauf (Abb. 105c) überein. Abb. 105b zeigt die dazugehörigen Kalium- und Natriumströme.

ZYKLUS : 0

A·b·b·b·A·b·b·b·A·c·c·c·A·b·b·b·A·b·b·b·
A·b·b·b·A·b·b·b·A·c·c·c·A·b·b·b·A·b·b·b·
A·b·b·b·A·b·b·b·A·c·c·c·A·b·b·b·A·b·b·b·
A·b·b·b·A·b·b·b·A·c·c·c·A·b·b·b·A·b·b·b·

ZYKLUS : 30

24···44·2·42·4·4·2··2·2·44·2·2·2·4·4·2·2·2·48·4
2A·b44b·b·A·b·A·b4b2A2·C·C·2C·4A2·B·b·b2·A·4b·2b·b·
2A·b44b·b·A·b·A·b4b2A2·C·C·2C·4A2·B·b·b2·A·4b·2b·b·
4b·b·4A·4b·b·2b·A·b2·b2·C2·A44c·4b·b·b44·b42b·b·A·2b·
···2·2·22··4·4·4·4·2·2··4·4·2·2··4·4·2·2··4·4·2·2

ZYKLUS : 200

422·22··424422·42··2·2·2224·2·4··22·4··4··44·2·244·2·22222·
4A2·b·4b·2b·2A24b·2b·4b2·A·2C·2A24b44b·2b2·A·2b2·b2·b·
4··2·2422·2·242·242·422·2·4··4424·422··4·2·24·242·2·44·42
422·2222·2·44·2·2··444·2·4··2·24·2·2·42·24·2·4··4·2·2·24·4
4b24b·4A·b·4b2·b·2b24b4·C·2A·2C·4b·2b·4A22b24b·b2A4·b·
·242·24·2·22··2·2·4·4·4·2·42··2·24444·2·2·4·4·4··2442

ZYKLUS : 269

·42·2··2·44·2·2··2·4·4·4··22··2·2·422·4·42·2·242·422·
A·2b·2b24b·4A·4b·2b·b2·A·c·c·c·C·2A4·b·b2b2b2A·4b2b2·b4
2·444··2·2·222·2··242··2·2·4·2··4·2··2·2·2222·
··2·2·4222·2·44··2·2·422··2·2·4·4·42224·2·4·2·2·44·22
b·2b·4A·b·b·b4·b4·b·4b2·C·4A2·C·b42b·2A22b2·b·2b2A·4b4
222·444222·2·24·2·2·2·44·4·4·4·4·24··44·2·2·2·2·24··24··

ZYKLUS : 310

4·2···4···4···3···2···2···2···2···2···2···4··
A2·b2B2b·b·2A·b·b·b·A·A·C·C·3C·A·2b2·b2b2b·2A·b·b2b2·b2
4424··2·2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··
4b·b2·A4·b·b·b·b·A·b·b·b·C·A·c·b·A·b·b·A2·b·b·2b4·A·4b·
2·22·4·2·2·2···2···2···2···2···2···2···4··2··4··22·4

ZYKLUS : 340

3·3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··
A·4b·b·b·3A·b·b·b·b3·A3C·C·3C·4A·b·b·b·b·A·3b·b·b·
··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··
b3·b·3A·b·b·b·b·A·b·b·b·3C·A·C·b4·b·b·42b·b·b3·A·b·
··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··3··

ZYKLUS : 510

···2···2···2···2···2···2···2···2···2···2···2···2···2···
2A·b·b·4B4·B2·A2·b·4b·b·b·A2·C42C·C·4A2·b·b·b·b·2A·b·b·b·4b·
2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··2··
b·2b·A·b·b4·b4·A2·b2·b·C·4A4·C·b·b·b·2A·b·b·b·b·b·b·b·
24···4··2···4···2···2···2···2···2···2···2···2···2···2···4··4·4·2

ZYKLUS : 800

2·22·2··2·2·22222·2·2·42·4·4·2·2·2·4·4·244·222··2·22·22·
A·2b2b2b·b2A4·b2b·b·2b2·A·464C·C·4C24·4b·4b·2b2A22b2·b4·b4
442·4··2·4··2424·4·42422·24··4··4·2442·4·2·4·2222·
2·244·2·2·2··2··4··4··24·244·2·24·2422·222··2·2·22··224
4b24b2·A·4b4b2b2A24b4·b2·C·2A·2C·2b2·b·A2·b·b2b4·b44A·b·
··4··422222·4·42··2·4·24·224·2422·22·2424·2·2··2··2·42·4·2·4

Abb. 104 Ausbreitung eines Nervenimpulses entlang der Membranoberfläche.
Vergleiche mit Abb. 101. Parameter Anhang B.

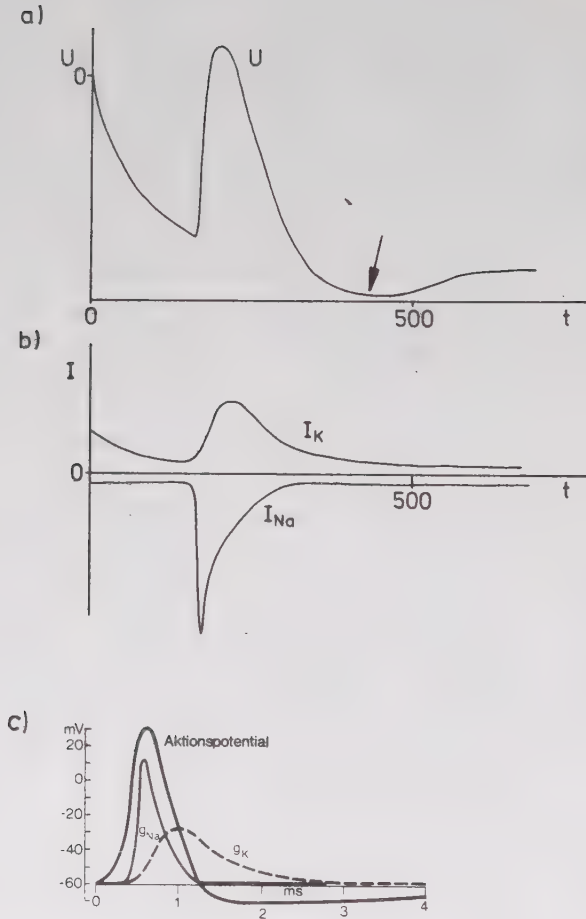


Abb. 105 Computersimulation mit spannungsabhängigen K-Kanälen: (Parameter siehe Anhang B).

- a) Hyperpolarisierendes Aktionspotential.
- b) Kalium- und Natrium-Strom.
- c) Experimentelle Kurven für das Aktionspotential und die Natrium- und Kaliumleitfähigkeit.

In der Natur ist also nicht die einfachste Lösung (Kap. 3.2.2), bei der nur Kaliumionen am Aufbau des Ruhepotentials beteiligt sind realisiert, sondern eine Kombination aus Kalium- und Chlorionen. Der Grund dafür liegt vermutlich in der Stabilität des Systems gegen äußere Störungen. Wie Simulationen zeigen, führt eine Verminderung des Konzentrationsgradienten für Kalium im ersten Fall zu einer Blockierung der Reizfortleitung, da das Ruhemembranpotential zusammenbricht.

Im zweiten Fall hingegen übernehmen die Chlorionen die Funktion der Kaliumionen und erhalten das Ruhepotential aufrecht. Das Modell scheint also geeignet zu sein, unter verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten die physiologisch beste auszuwählen, um damit Teilschritte der Evolution auf dem Computer nachzuahmen.

B.3.3 Spezielle Anwendungen

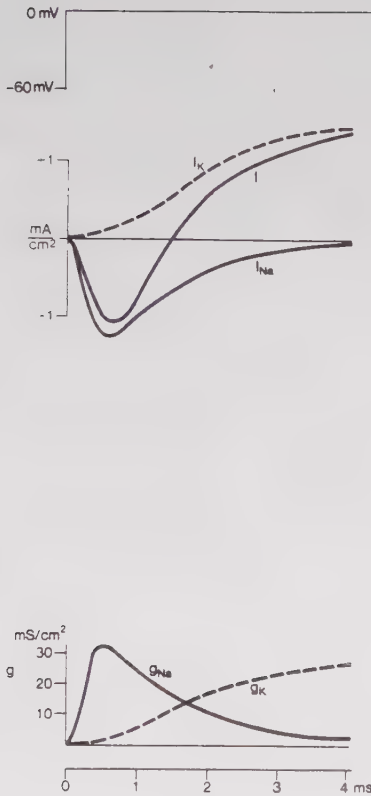
Um die Vielfalt der möglichen Anwendungen des Modells aufzuzeigen, wurden "voltage clamp" und "patch clamp" Simulationen und Rechnungen zur "Inaktivtion" und zum "Elektrotonus" durchgeführt.

Die während des Aktionspotentials fließenden Ionenströme hängen stark vom Membranpotential, aber auch von Zeitfaktoren ab. Das Membranpotential ändert sich während des Aktionspotentials sehr schnell, deshalb ist die Analyse der Kinetik der Ströme nur möglich, wenn im Experiment das Membranpotential konstant gehalten wird. Dies wird mit der Methode der Spannungsklemme (voltage clamp) erreicht. Mit der "patch clamp" Technik kann die Kinetik einzelner Kanäle untersucht werden indem ein kleiner Teil der Membran mit einer sehr feinen Elektrode von Rest der Zelle isoliert wird. Diese Technik gestattet es also sich ein mikroskopisches Bild von den Vorgängen an Membranen zu machen.

B.3.3.1 Voltage clamp

Bei anhaltender Depolarisation von -60 mV auf 0 mV (Abb. 106a (oben)) wird der Gesamtstrom (I) zunächst negativ (Mitte) - da der Na-Einstrom (I_{Na}) überwiegt - und strebt dann einem positiven Sättigungswert entgegen, da nun der K-Ausstrom (I_K) überwiegt. Die Simulationsergebnisse zeigen qualitativ das gleiche Verhalten (Abb. 107b). Der Zeitmaßstab ist hier etwas gestaucht um zu zeigen, daß bei anhaltender Depolarisation (oben) der K-Strom (Mitte) und damit auch die Kaliumleitfähigkeit (unten) nicht auf Null zurückgehen. Dies ist ein wichtiger Unterschied zum Na-System, welches trotz anhaltender Depolarisation auf Null abfällt.

a)



b)

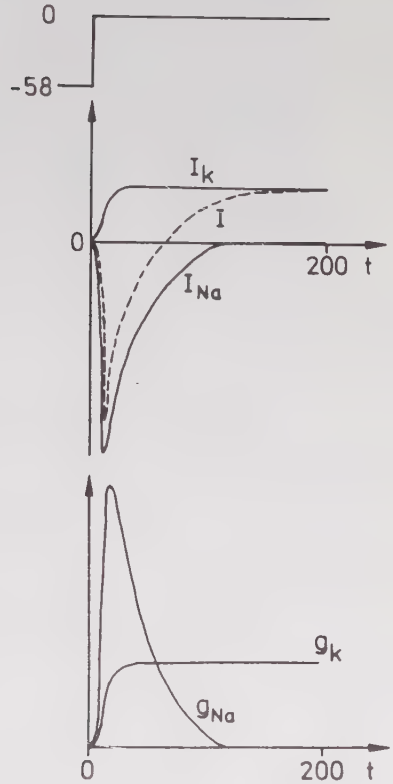


Abb. 106 Zeitverlauf der Ströme I , I_K und I_{Na} (Mitte) und der Leitfähigkeiten für Natrium und Kalium (unten) nach einer Spannungsänderung von -60 mV auf 0 mV (oben).

a) Experimentelle Kurven. Aus [104] entnommen.

b) Berechnete Kurven. Parameter siehe Anhang B.

B.3.3.2 Patch clamp

Abb. 107 zeigt den Zusammenhang zwischen einem mikroskopischen Bild (unten) und einem makroskopischen Bild (oben). Im unteren Teil der Abb. 107b sind vier einzelne Na-Kanäle dargestellt, die zufällig öffnen und schließen. Die Superposition von 30 Kanälen ergibt einen stark verrauschten Na-Nettoeinstrom (oben), der seinerseits ein makroskopisches Aktionspotential auslöst. Diese Simulationen sind mit Patch-clamp-Messungen (a) zu vergleichen. Die Zacken in den Kurven entsprechen dem Öffnen einzelner Na-Kanäle (unten). Im oberen Teil der Abbildung ist der Na-Nettoeinstrom gezeigt.

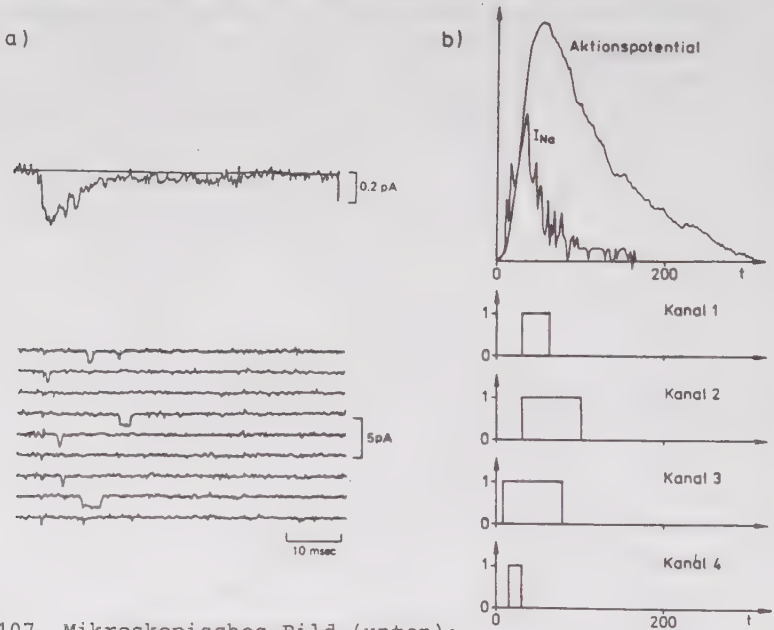


Abb. 107 Mikroskopisches Bild (unten):
Öffnen und schließen einzelner Na-Kanäle.
Makroskopisches Bild (oben):
Natriumnettoeinstrom und Aktionspotential.
a) Experimentelle Kurven, aus [217] entnommen.
b) Berechnete Kurven, Parameter siehe Anhang B.

B.3.3.3 Inaktivierung des Natriumsystems

Abb. 106 zeigte, daß der Natriumstrom bei konstanter Depolarisation sehr schnell abfällt. Dieser schnelle Abfall wird Inaktivierung genannt, ihr Ausmaß und ihre Geschwindigkeit ist stark potentialabhängig [220]. Abbildung 108 zeigt die Potentialabhängigkeit der Inaktivierung des Natriumsystems. Auf der Abszisse ist das Membranpotential aufgetragen. Von diesem Potential ausgehend wurde die Membran jeweils auf -16 mV depolarisiert. Der ausgelöste maximale Natriumstrom ist auf der Ordinate als I_{Na}^{max} aufgetragen. Die experimentellen und die berechneten Kurven zeigen qualitativ das gleiche Verhalten. Das Na-System benötigt zu seiner vollständigen Aktivierung eine sehr starke negative Membranspannung. Je positiver die Membranspannung, desto kleiner ist der ausgelöste Natriumstrom.

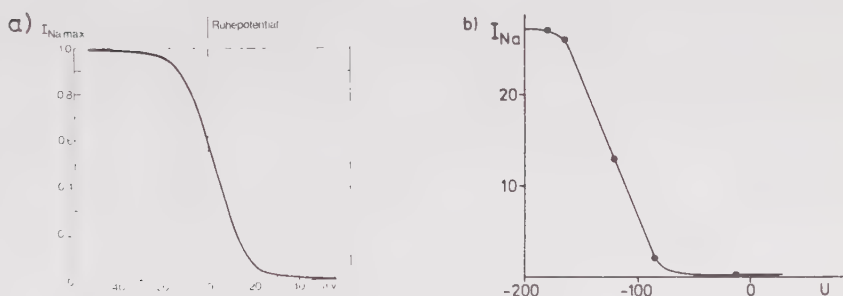


Abb. 108 Inaktivierung des Natriumsystems

- a) Experimentelle Kurve. Aus [220] entnommen.
Der Nullpunkt der Abszisse ist hier auf dem Wert des Ruhepotentials bezogen.
- b) Berechnete Kurve. Parameter siehe Anhang B.

B.3.3.4 Elektrotonus

Für einfache Strukturen wie für zylindrische Nerven kann die Potential- und Stromverteilung mit dem "Kabelmodell" berechnet werden, welches die Membran als Widerstand mit paralleler Kapazität auffaßt. Die theoretisch abgeleiteten Zeit- und Entfernungsabhängigkeiten stimmen ausgezeichnet mit Messungen überein [221].

Ein Stromstoß (Abb. 109a) verändert die Membranspannung E (d) am Ort l_0 , $l_{2,5}$ und l_5 (b). $E_{\max}$ als Funktion des Abstandes zur Stromelektrode aufgetragen ergibt eine exponentiell abfallende Kurve (c). Die Simulationen zeigen qualitativ das gleiche Verhalten. Der exponentielle Abfall des Membranpotentials $E_{\max}$ (e) wird in der logarithmischen Darstellung (f) ersichtlich. Abbildung g zeigt das zeitliche Verhalten von E für zwei verschiedene Abstände zur Stromelektrode (vergleiche mit (d)).

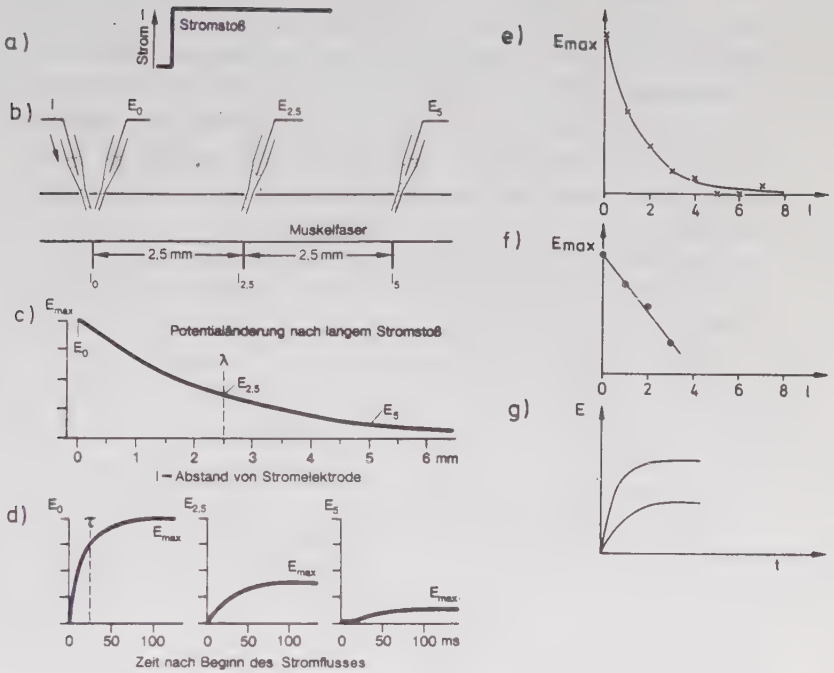


Abb. 109 a) Stromstoß an der Stelle l_0 .

Aus [220] entnommen.

b) Schemazeichnung des Experiments.

c) Maximale Membranspannung E_{max} als Funktion des Abstandes.

d) Zeitlicher Verlauf der Membranspannung E im Abstand l_0 , $l_{2.5}$ und l_5 von der Stromelektrode gemessen.

e) E_{max} als Funktion des Abstandes im Modell.

f) Die logarithmische Auftragung von e) ergibt eine Gerade.

g) Berechnete Membranspannung für verschiedene Abstände als Funktion der Zeit aufgetragen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die zeitliche und räumliche Selbstorganisation an Membranen durch ein Zellautomatenmodell qualitativ richtig erklärt werden kann. Es wurde deutlich, daß die Ausbreitung von chemischen Wellen im engen Zusammenhang zur Nervenreizleitung steht. Man könnte vermuten, daß im einzelnen der zeitliche Verlauf bei der CO-Oxidation mit dem Aktionspotential am Nerven, die Ausbreitung der chemischen Welle mit der Fortleitung des Nervenimpulses und der Phasenübergang mit dem schnellen Na-Kanal gleichzusetzen ist.

B.4 Analogie zwischen der CO-Oxidation und der Nervenreizleitung

"Die Einheit der Natur äußert sich in den Gesetzmäßigkeiten, das heißt, in den Beziehungen zwischen den Strukturen, weniger in den Strukturen selbst."

(Manfred Eigen, Das Spiel)

Um diese Vermutung zu belegen, wurde der zeitliche Verlauf bei der Nervenreizleitung mit dem Kurvenverlauf bei der CO-Oxidation verglichen (Abb. 110). Starten wir mit einer leeren hex-Oberfläche (b), so wird zunächst durch CO-Adsorption eine CO-bedeckte 1x1-Fläche gebildet (1b). Beim Nerv (a) entspricht dies den durch K^+A^- Paare erzeugten Übergang vom geschlossenen Kanalzustand (Z) zum aktivierbaren Zustand ZA (1a). Aus diesem Zustand öffnet der Kanal, falls es durch einen Reiz zum lokalen Abbau von K^+A^- Paaren kommt (2a). Dies entspricht bei der CO-Oxidation der Desorption von CO (2b). In beiden Fällen kommt es durch Adsorption von Sauerstoff (3b) bzw. durch Einstrom von Na^+ (3a) zu einer Abreaktion von CO_{ad} (4b) bzw. zur Entfernung von K^+A^- Paaren (4a). Die 1x1 (5b) bzw. der geöffnete Na-Kanal (5a) gehen mit einer Zeitkonstante in die hex bzw. in den geschlossenen Zustand (Z) über. Nach einer erfolgten Reaktivierung (1) wird die Ausgangssituation wieder hergestellt.

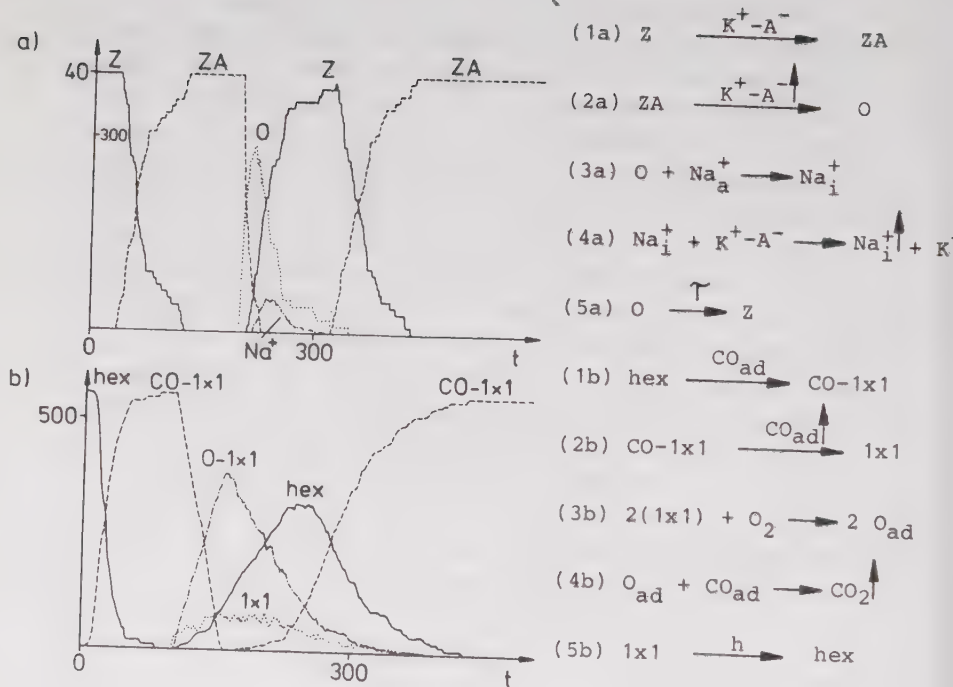


Abb. 110 Zeitlicher Verlauf bei der Nervenreizleitung (a) und CO-Oxidation (b) im Vergleich. Erläuterung im Text. Parameter siehe Anhang B.

Aus diesem direkten Vergleich in Abb. 110 folgt, daß die Kinetik bei der Nervenreizleitung analog zur Kinetik bei der Oxidation ist.

Eine Zusammenfassung dieser Analogie ist in Abbildung 111 gezeigt.

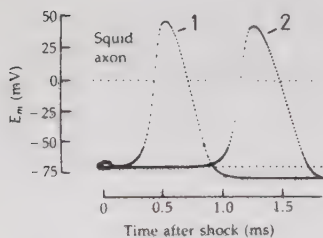
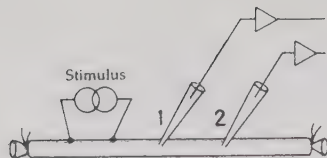
CO-Oxidation	Aktionspotential
Desorption	Reiz
Phasenübergang	schneller Na-Kanal
$1 \times 1 \rightarrow \text{hex} \rightarrow \text{CO-}1 \times 1$	$O \rightarrow Z \rightarrow ZA$
Bedeckungen	Konzentrationen
CO_{ad}	$\text{K}^+ - \text{A}^-$
O_{ad}	Na_i^+

Abb. 111 Analogie zwischen der Nervenreizleitung und der CO-Oxidation.

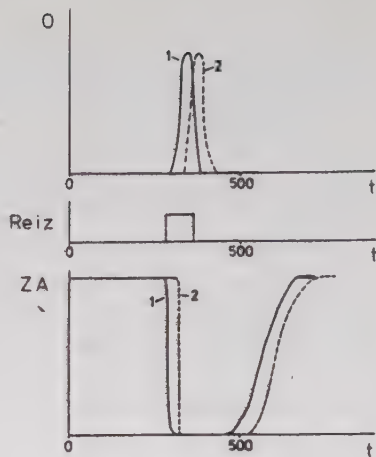
Zum Schluß dieses Kapitels möchte ich mit Hilfe der beiden Modelle Experimente vorschlagen, die zur Zeit am Fritz-Haber-Institut in Berlin vorbereitet werden und die eine weiterführende Analogie zwischen der Nervenreizleitung und der CO-Oxidation auch experimentell beweisen sollen.

In Abbildung 112 ist das zeitliche Verhalten in zwei Fenstern 1 und 2 dargestellt. In allen Fällen drückt sich der wellenartige Charakter in einer Zeitverschiebung der beiden Kurven aus.

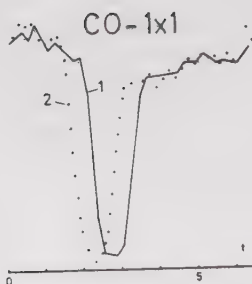
a)



- 160 - b)



c)



d)

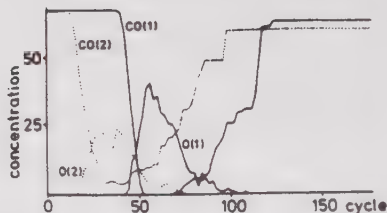


Abb. 112 Zeitliche Änderung im Fenster 1 und Fenster 2. Der wellenartige Charakter drückt sich in der zeitlichen Verschiebung der beiden Kurven aus.

a) Nervenreizleitung im Experiment.

Aus [216] entnommen.

oben: Schemazeichnung des Experiments

unten: Aktionspotential E_m am Ort 1 und 2.

b) Nervenreizleitung im Modell

oben: Geöffneter Kanalzustand 0

Mitte: Externer Reiz

unten: Aktivierbarer Kanalzustand ZA

c) CO-Oxidation im Experiment. Aus [120] entnommen.

d) CO-Oxidation im Modell.

Abbildung 130 untersucht die Reaktion des Systems auf zwei äußere Reize P_1 und P_2 . Die Zeitspanne zwischen den Impulsen nimmt von oben nach unten kontinuierlich zu. Auf der y-Achse ist die Na-Leitfähigkeit (g_{Na}) bzw. die Sauerstoffkonzentration (O) aufgetragen. In allen drei Fällen reagiert das System gleich. Erst nach einer längeren Zeit, der sogenannten Refraktärzeit, ist das System wieder voll erregbar (unten). Je kürzer der zeitliche Abstand, desto kleiner ist die Reaktion des Systems auf der zweiten Reiz P_2 (Mitte, oben). Der Grund dafür ist in beiden Fällen der gleiche. Die Zeit zwischen den Impulsen ist zu kurz um das System vollständig zu reaktivieren.

Bei der Nervenreizleitung (Abb. 114a) bedeutet dies, daß sich beim zweiten Reiz sich weniger Na-Kanäle im aktivierbaren Zustand (ZA) befinden, im Vergleich zum ersten Reiz (gestrichelte Kurve, unten). Die Folge davon ist, daß auch weniger Kanäle geöffnet werden (O) und damit der Na-Einstrom (I_{Na}) (Mitte) die Na-Leitfähigkeit (g_{Na}) (oben) und auch das Aktionspotential (U) selbst, beim zweiten Mal kleiner ausfällt.

Ähnlich verhält es sich bei der CO-Oxidation (Abb. 114b). Bevor sich die CO-1x1-Struktur vollständig gebildet hat (unten), erfolgt der zweite Reiz. Die Reaktion auf diesen Reiz, gemessen an der Sauerstoffkonzentration (Mitte), ist kleiner als auf den ersten, da der Sauerstoff nur auf einer 1x1-Fläche (unten) adsorbieren kann.

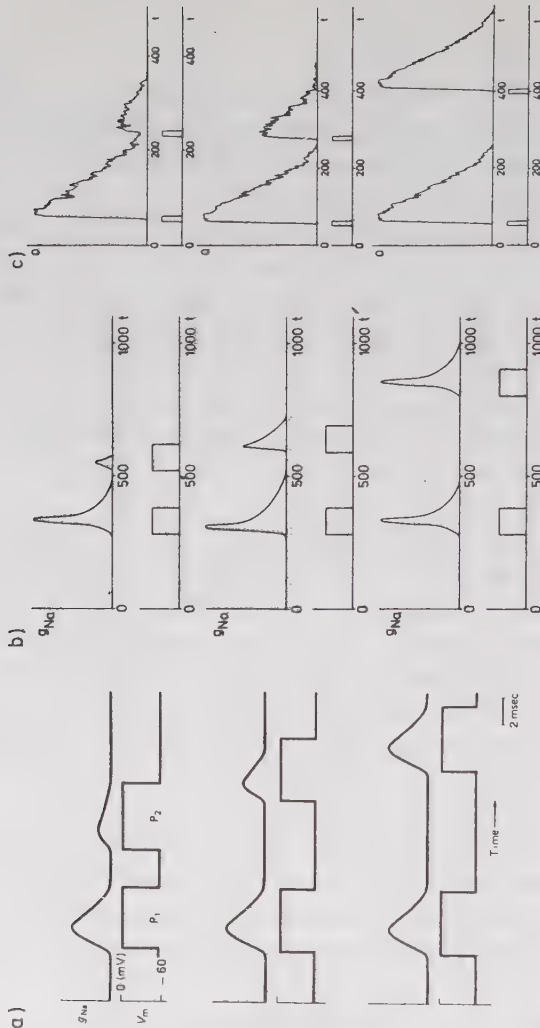


Abb. 113 Reaktion des Systems auf zwei äußere Reize P_1 und P_2 . Erläuterung im Text.

a) Nervenreizleitung im Experiment.

Aus [217] entnommen.

b) Nervenreizleitung im Modell.

c) CO-Oxidation im Modell.

Parameter siehe Anhang B.

Das System reagiert in allen drei Fällen gleich.

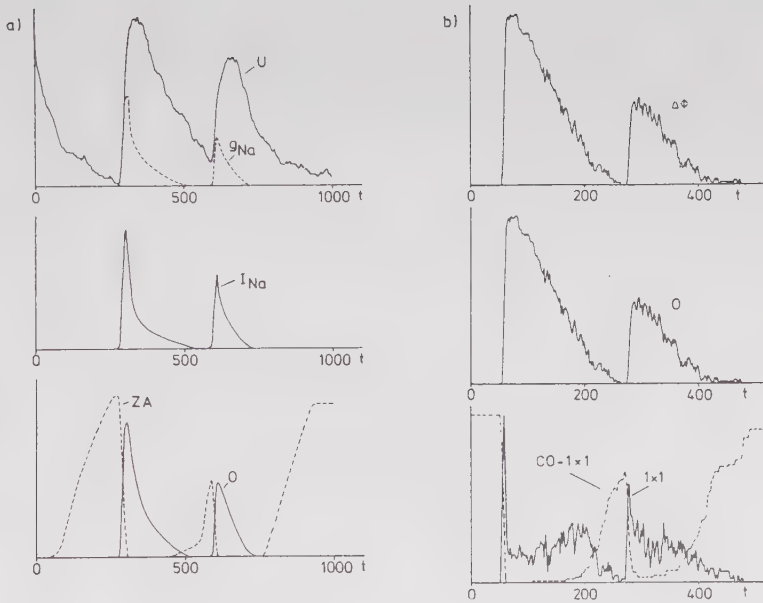


Abb. 114 Berechnete Kurven bei der Nervenreizleitung a) und CO-Oxidation b). Erläuterung siehe Text. Die $\Delta\phi$ Kurve ist mit den Membranpotential U (oben) zu vergleichen. In beiden Fällen ist die Zeit zwischen den Reizen zu kurz um das System wieder vollständig zu reaktivieren.

Falls der zweite Reiz in der Refraktärzeit des ersten (Abb. 113 (oben, Mitte)) erfolgt, ist die Ausbreitung der chemischen Welle bzw. des Nervenimpulses stark behindert. Dies wird in Abbildung 115 verdeutlicht. Beide Systeme reagieren auf den ersten Reiz mit einem fortgeleiteten Impuls, der an der zeitlichen Verschiebung der beiden Kurven im Fenster 1 und 2 zu erkennen ist (oben und unten). Der zweite Impuls macht sich nur im Fenster 1, welches in der Nähe der Reizstelle liegt, in abgeschwächter Form bemerkbar (Pfeile). Das Verhalten im Fenster 2, welches weiter von der Reizstelle entfernt ist, bleibt vom zweiten Impuls völlig unbeeinflusst.

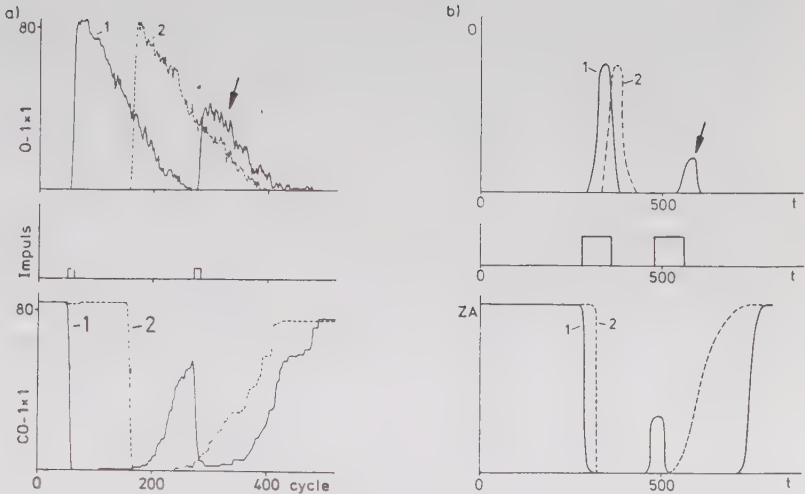


Abb. 115 Reaktion der Systeme auf zwei äußere Reize (Mitte).
Nur der erste Impuls hat eine chemische Welle
(a) bzw. ein fortgeleitetes Aktionspotential (b)
zur Folge.

a) CO-Oxidation im Modell.

oben: Sauerstoffkonzentration (0-1x1) im Fenster
1 und 2. Fenster 1 befindet sich nahe am
Reizort, Fenster 2 ist weiter weg.

unten: CO-Konzentration auf der 1x1-Fläche im
Fenster 1 und 2.

b) Nervenreizleitung im Modell.

oben: Anzahl der geöffneten Kanäle (0) im
Fenster 1 und 2.

unten: Anzahl der aktivierbaren Kanäle (ZA) im
Fenster 1 und 2.

Zusammenfassung

Bei der einfachen chemischen Reaktion $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ auf der Oberfläche eines Platinkatalysators (Pt(100)) kommt es bei bestimmten experimentellen Bedingungen zu einer zeitlichen und räumlichen Selbstorganisation, die sich im Auftreten von Oszillationen der CO- und Sauerstoff-Bedeckung und der Formation und Ausbreitung von chemischen Wellen äußert.

Um diese raumzeitlichen Strukturen zu verstehen, wurde ein zweidimensionales zelluläres Modell entwickelt, in dem jeder Gitterpunkt in einem von fünf verschiedenen diskreten Zuständen, nämlich leere hex oder 1x1, CO-bedeckte hex oder 1x1 und sauerstoffbedeckte 1x1, existieren kann. Diese Zustände können sich über Prozesse der Adsorption von CO und Sauerstoff, der Desorption von CO, der Oberflächenreaktion und den Phasenübergang ineinander umwandeln. Jeder dieser Einzelprozesse findet mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit statt, in der jeder Gitterpunkt in einer zufälligen Reihenfolge durchlaufen wird.

Die Computersimulation der Wellenausbreitung und die zeitlichen Veränderungen der Konzentrationen als Funktion der Zeit stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Neben den getriggerten Oszillationen ist die Entwicklung von makroskopischen Mustern, selbst auf einer perfekt homogenen Oberfläche, ein besonders interessanter Effekt. Diese Strukturbildung auf einer makroskopischen Skala, der Übergang von Ordnung ins Chaos und die Geschwindigkeit der chemischen Welle läßt sich im Rahmen der Theorie der Synergetik mit einem Konkurrenz- und Selektionsprozeß und dem Zufalls- und Versklavungsprinzip erklären. Auch andere quantitative Aspekte wie z.B. das Frequenzverhalten, die CO-Hysterese, die Abhängigkeit des Sauerstoffhaftkoeffizienten von der Bedeckung, die unterschiedlichen Oszillationsformen und

der Oszillationsbereich stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

An Pt(100) traten nur dann autonome regelmäßige Oszillationen auf, wenn nur eine chemische Welle pro Oszillationsperiode entstand, während die Existenz von mehreren Wellen zur chemischen Turbulenz führt. Externe periodische Störungen vermochten dagegen die einzelnen Wellen untereinander zu synchronisieren. Im Gegensatz zu Pt(100) konnte an Pt(110) eine Kopplung über die Gasphase nicht ausgeschlossen werden, die zu einer Stabilisierung und Synchronisierung des Systems führt - ähnlich der Modulation an Pt(100). Der Grund für die stärkere Kopplung ist der im Vergleich zu Pt(100) wesentlich schmalere Oszillationsbereich, der sich mit den kleinen Haftkoeffizientenunterschieden an Pt(110) erklären lässt.

Simulationen der Kinetik des Phasenübergangs auf einer mikroskopischen Skala konnten durch tunnelmikroskopische Experimente bestätigt werden. Ausgehend von nur einem Prozessorbefehl (Signal ein, Signal aus) wurden Bauelemente eines "chemischen Computers" realisiert. Damit scheint die Informationsverarbeitung auf einer atomaren Skala mit Hilfe von chemischen Signalen analog zu Neuronenverbänden möglich zu sein.

Diese Analogien zu Systemen der belebten Natur sind von besonderem Interesse und wurden im zweiten Teil näher untersucht. Die an Membranoberflächen beobachtete zeitliche und räumliche Selbstorganisation konnte mit einem zellulären Automaten beschrieben werden, der unabhängig vom CO-Oxidations-Modell entwickelt wurde. Die Nernst- und Goldmangleichung, der Zeitverlauf und die Ausbreitung von Aktionspotentialen, die Kinetik der Ströme und Leitfähigkeiten wurden in einfacher Weise mit den Konzentrationsverhältnissen und den verschiedenen Kanalarten erklärt. Die gute Übereinstimmung mit den Experimenten und die reichhaltigen Variierungsmöglichkeiten (es sind 256 verschiedene Kanaltypen programmierbar)

erlauben unter verschiedenen Realisierungsmöglichkeiten die physiologisch beste auszuwählen, um damit Teilschritte der Evolution auf dem Computer nachzuahmen.

Aus dem Vergleich der beiden Modelle ergab sich überraschenderweise eine Analogie zwischen der Kinetik bei der Oxidation von CO und der Kinetik bei der Nervenreizleitung. Beide Systeme sind erregbare Medien, in denen sich die chemischen Wellen bzw. das Aktionspotential in analoger Weise ausbreiten können. Die Ursache dafür ist, daß bei Musterbildungen immer wieder die gleichen Gesetzmäßigkeiten der Selbstorganisation, die die makroskopische Ordnung beschreiben, zugrunde liegen.

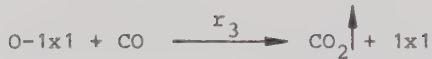
Anhang

Im Anhang sind die Parameter der Simulationen zusammengestellt und näher erläutert, soweit diese nicht bereits in den entsprechenden Kapiteln erklärt wurden.

Anhang A

1. Ergänzende Erläuterungen zu den Parametern des CO-Oxidations Modells (siehe auch Kapitel A.2).

a_1 , a_2 und a_3 sind proportional zu den Adsorptionsraten, die sich experimentell aus dem Produkt aus Haftkoeffizienten und den Partialdrücken ergeben. Da s_1 und s_2 etwa gleich sind (≈ 0.9), wurden im allgemeinen $a_1 = a_2$ gesetzt. (Um Rechenzeit zu sparen wurde in Abb. 15 $a_2 = 0.2$ gewählt.) Der experimentelle Haftkoeffizient für O_2 auf einer leeren 1×1 -Oberfläche beträgt 0.1. Unter Oszillationsbedingungen ist der Sauerstoffdruck im Vergleich zum CO-Druck jedoch wesentlich größer, so daß die Adsorptionsrate ($x_{p_{O_2}}$) von Sauerstoff die von CO übersteigt. Die Raten für die Desorption von CO sind verschieden und werden mit den beiden Wahrscheinlichkeiten d_1 und d_2 moduliert. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten r_1 und r_2 im Vergleich zu den Adsorptionskonstanten sehr hoch sind (vgl. Tabelle 5) wurden sie gleich 1 gesetzt. Vom Experiment weiß man, daß eine sauerstoffbedeckte Oberfläche die CO-Adsorption nicht inhibiert. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wurde ein zusätzlicher Reaktionsterm eingeführt, der vor allem dann wichtig ist, wenn als Anfangsbedingung eine sauerstoffbedeckte Fläche gewählt wird (vgl. Abb. 17).



r_3 ist das Produkt aus der Wahrscheinlichkeit für die Reaktion und der Adsorptionswahrscheinlichkeit von CO auf einer sauerstoffbedeckten Fläche und deswegen kleiner als die übrigen Reaktionskonstanten ($r_3 = 0.01$ für Abb. 17).

Der Phasenübergang hex $\longrightarrow$ 1x1 findet statt, falls die CO-Bedeckung einen kritischen Wert erreicht: $\theta_{CO} > \theta_{CO}^{krit}$. Um diesen Effekt zu simulieren wurde über die Umgebung (m x m) einer CO-hex Spezies summiert. Für m = 3 wurde für die meisten Simulationen als kritischer Wert 8 gewählt. Dieser Wert ist größer als die makroskopische experimentelle kritische Bedeckung (≈ 0.1), da der Phasenübergang von lokalen Fluktuationen höherer Bedeckung aus startet.

2. Parameter zu den Kapiteln A.3 - A.6

Kap.	Abb.	a_1	a_2	a_3	h	Erläuterung siehe
A.3	6	0.1	0.1	0.8	0.1	
A.4	13	0.1*	0.1	0.8	0.1	
	15	0.2	0.1	0.8	0.1	
	16	0.1	0.1	0.8	0.1	
A.5	23	0.1	0.1	0.8	0.05	
	27-31	0.1	0.1	0.8	0.1	
	33-37	0.1	0.1	0.8	0.07	
A.6	38b	var.	var.	var.	0.02	4
	39a	0.22	0.22	0.4	0.1	
	39b	0.015	0.015	0.4	0.1	
	40,41	0.2	0.2	0	0	
	43a	0.1	0.1	0.8	0.1	
	44	0.05	0.05	0.4	0	5
	45	0.1	0.1	0.8	0.1	
	46	0.15	0.15	0.4	0.02	
	47	0.1	0.1	0.8	0.05	
	48	0	0.55	0.3	0	6
	50	0.1	0.1	0.8	0.001	
	58	0.1	0.1	0.8	0.1	
	59	0.1	0.1	0.8	0.05	
	62	0.1	0.1	0.8	0.005	
	63	0.1	0.1	0	0	
	64	var.	var.	0.4	0.1	

Tabelle 1: Parameter der Simulationen von Kapitel A.3 - A.6.

3. Ergänzungen und Bemerkungen zu Tabelle 1

zu Abb. 23: Trigger am rechten Rand mit $d_2 = 0.01$
für 10 Kompartments

zu Abb. 27-31: $d_2 = 0.01$ mit einer mittleren Temperatur-
modulation von etwa 10K

zu Abb. 33-37: $d_1 = 0.04 \pm 0.01$ (25%)
 $d_2 = 0.004 \pm 0.001$ (25%)
Dies entspricht einer mittleren Temperatur-
modulation von 3K

zu Abb. 38: $h = 0.02$, $d_2 = 0.22$, $d_1 = 0.002$
(siehe auch Punkt 4)

zu Abb. 39 $d_1 = d_2 = 0.005$

zu Abb. 41 $a_3 = 0.5$, $h = 0.1$. a_1 und d_1 wurden
variiert ($a_1 = a_2$, $d_1 = d_2$)

zu Abb. 43a: $d_{1/2} = 0.06, 0.1, 0.05, 0.01$

zu Abb. 46: Diese Simulation orientiert sich an
Abb. 38 (Punkt im Oszillationsbereich)

zu Abb. 50: $9(1 \times 1) \xrightarrow{h^*} 9(\text{hex})$

$$h^* = 0 \text{ falls } c > 1$$

$$1 \text{ falls } c \leq 1$$

$$C = \frac{[\text{CO}] \times 0.5}{9 \times 0.32} + \frac{[\text{O}] \times 0.5}{9 \times 0.4}$$

zu Abb. 51-53: $a_3 = 0.1$

zu Abb. 58: zwei äquivalente Trigger (links und rechts) mit $d_2 = 0.01$

zu Abb. 63: $d_1 = 0.5$, $d_2 = 0.05$. In der Simulation wurde die Temperatur T kontinuierlich und sehr langsam verändert.

zu Abb. 64: $d_{1/2} = 0.005$. a_2 wurde variiert ($a_1 = a_2$).

4. Oszillationsbereich (Abb. 38)

Die Parameter für den berechneten Oszillationsbereich wurden aus Tabelle 5 entnommen. Mit Ausnahme der Zeiteichung gibt es somit keine weiteren freien Parameter im Modell. Die Zeiteichung bestimmt die Größe des simulierten Gebietes. Um eine vergleichbare Darstellung zu Abb. 38a) zu erhalten, wurde $1t = 20$ ms gewählt. Mit diesem Wert ist es möglich, alle experimentellen Konstanten auf die Simulationsparameter umzurechnen. Um Rechenzeit zu sparen, wurde nicht auf den schnellsten Prozeß (Reaktion) normiert, sondern auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Adsorption. Aus dieser Umrechnung ergab sich für Abb. 38: $d_1 = 0.002$, $d_2 = 0.22$, $h = 0.02$, $r_i = 1$.

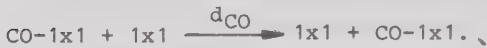
Es wurde außerdem der Haftkoeffizient von Sauerstoff auf der hex-Fläche berücksichtigt:

$$\frac{S_{O_2}^{1 \times 1}}{S_{O_2}^{hex}} = \frac{100}{1}$$

a_1 , a_2 , a_3 , a_4 wurden variiert und mit $1t = 20$ ms in absolute Drücke umgerechnet. Die Form des Oszillationsbereiches, das Druckverhältnis am "kritischen Punkt" und die Oszillationsperioden ($\approx 40s$) stimmen mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die Oszillationsperiode ist also wesentlich größer im Vergleich zu den Zeitkonstanten der beteiligten Einzelprozesse.

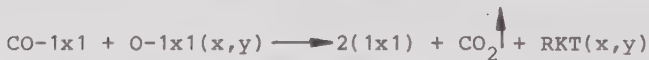
5. Diffusion

CO diffundiert mit der Wahrscheinlichkeit d_{CO} auf leere $1x1$ -Gebiete. Falls mehrere gleichwertige Plätze zur Verfügung (maximal 8) stehen, wird einer zufällig ausgewählt.



6. Temperatureinflüsse

Bei der Reaktion



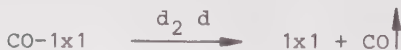
wird die Reaktionswärme RKT am Ort (x,y) frei. Dies bewirkt ein Ansteigen der Temperatur T auf T' .

$$T'(x,y) = T(x,y) + RKT(x,y).$$

Die Abkühlung erfolgt proportional zum Temperaturunterschied $T-T_0$ zum Sollwert T_0 .

$$T' = T - \text{const} \times (T - T_0).$$

Das Ansteigen der Temperatur führt zu einem Ansteigen der CO-Desorption.



wobei $d = 1 + Kx(T-T_0)$

(Näherung für die e-Funktion für keine Temperaturunterschiede).

Der Einfluß der Temperatur auf alle anderen physikalischen Größen, verändert nur die absolute Zeitskala, aber nicht das qualitative Verhalten des Systems.

7. Parameter zu Kapitel A.7 und A.8

Abb.	w_0	w_1	w_2	sonst. Parameter
65b)	0.001	0.48	0.001	$a_1 = 0.1$
66c)	0.001	0.1	0.001	$a_1 = 0.1$
67a)	0.1	0.1	0.002	$a_1 = 0.1$
b)	0.01			
c)	0.001			
68a)	0.001	0.48	0.01	$a_1 = 0.1$
b)	0.001	0.48	0.01	$a_3 = 0.8, h = 0.05$
69-73	-	-	-	$a_3 = 0.8, h = 0.05$

Tab. 2 Parameter zu Kap. A.7 und A.8

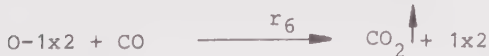
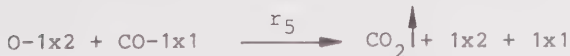
Die in diesem Kapitel beschriebenen "Strukturen" zeigen auf Grund der stochastischen Natur des Modells nicht in jedem Fall das gewünschte Resultat, sondern erfüllen ihre Funktion nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit. Die Strukturen wurden auch nicht bis ins letzte Detail optimiert, vielmehr beschränkte man sich auf das qualitative Verhalten.

8. Erweiterung des Modells auf Pt(110) (siehe A.9):

Adsorption



Reaktion



Phasenübergang



Eine ausführliche Programmerklärung ist in [226] zu finden.

Abb. 75b analysiert die Temperaturabhängigkeit des Oszillationsbereiches für $d_1 = d_2 = 0.01, 0.1, 0.5$ ($h = 0.05$).

In Abb. 76c werden die beiden Grenzfälle $r_5 = 1$ (Pfeil) und $r_5 = 0$ diskutiert mit $h = h' = 0.005$ und $d_1 = d_2 = 0.003$ für exakt gleiche Haftkoeffizienten

$$\begin{matrix} O_2 & O_2 & CO & CO \\ S_{1x1} & = & S_{1x2} & \text{und} & S_{1x1} & = & S_{1x2} \end{matrix}$$

Zusammenfassend kann man sagen, daß für die Existenz eines sehr schmalen Oszillationsbereiches kleine Unterschiede im Haftkoeffizienten oder in den Reaktionsraten ausreichend sind.

In Abb. 78 (77b) befindet das System sich entweder im $O-1x1$ oder $CO-1x1$ -Zustand. Dazwischen liegt ein Koexistenzbereich, der mit zunehmender Temperatur größer wird. $a_3 = 0.3, h = 0$.

Abb.	a_1	a_2	a_3	a_4	h/h'	d_2
79	0.6	0.4	0.4	0.4	0.0510	*
80	0.3	0.3	0.24	0.22	0.005	0.004
81	0.3	0.3	0.15	0.1	0.005	0.006
82	0.3	0.3	0.17	0.1	0.005	0.002
83	0.3	0.3	0.16	0.1	0.005	0.004

Tabelle 3. Parameter zu Kap. A.9

$$\begin{aligned} * d_1 = d_2 &= 0.01 \\ &0.05 \\ &0.1 \end{aligned}$$

Aus Abb. 74 lässt sich ein Differentialgleichungssystem für Pt(110) aufstellen, welches Oszillationen der CO- und Sauerstoffbedeckung auf der 1x1 (Abb. 116a) und der 1x2-Fläche (Abb. 116b) aufweist.

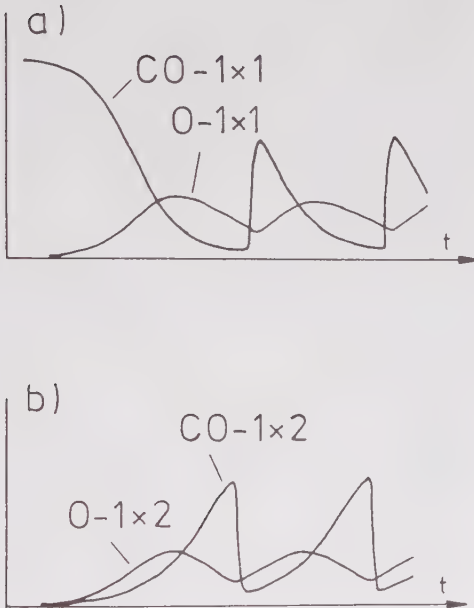


Abb. 116 O-1x1 und CO-1x1 (a) und
O-1x2 und CO-1x2 (b) als Funktion der Zeit

9. Parameter und Erläuterung zu Kapitel A.10.2

Das mesoskopische Modell läßt sich völlig analog zu [211] formulieren:

(I) Chemischer Oszillator

$$F(x) = \begin{cases} b & \text{für } 0.5 \leq x & \text{(CO)} \\ c & \text{" } 0.3 < x < 0.5 & \text{(O)} \\ d & \text{" } x \leq 0.3 & \text{(hex)} \end{cases}$$

(II) Kopplung über Diffusion

$$A'(u,t) = a[A(n+1,t) + A(n-1,t)]/2 + (1-a) A(n,t)$$

a: Diffusionskonstante

b, c, d: Parameter des Modells

Abb.	a	b	c	d
91	0.2	0.5	0	2
92	0.2	0.5	0	2
93	0.3	0.5	0	2

Tab. 4 Parameter der Abb. 91-93

zu Abb. 92: Der linke Trigger sendet alle 10, der rechte alle 12 Zeiteinheiten eine chemische Welle aus.

zu Abb. 93: Beachte! Anfangsbedingungen in a) und b) sind verschieden.

Obwohl das Modell auf den ersten Blick recht abstrakt erscheint, läßt es sich auf eine einfache Art und Weise physikalisch interpretieren. Bemerkenswert ist, daß die Natur der räumlichen Wechselwirkung (Diffusion bzw. Reaktion) für die Ausbildung räumlicher Strukturen keinen Einfluß hat.

10. Experimentelle Parameter für Pt(100)

Parameter values from experimental data

Description	Parameter	E^* [kcal/mol]	ν [s ⁻¹]	Value for 480 K	References
CO adsorption	k_1	...	...	$2.94 \times 10^5 \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1}$ Torr	227, 228
CO desorption	k_2	37.3	1×10^{15}	$9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} (U_a = 0.3)$	227, 228
Surface reaction	k_3	33.5	3×10^{15}	$1.5 \text{ s}^{-1} (U_a = 0.5)$	227, 228
CO diffusion	k_4	14.0	$\sim 10^{16}$	$10^{-5} \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1}$	229, 230
CO-desorption hex	k_5	7.0	0.68	$10^{-5} \text{ ML}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	231
O ₂ adsorption 1×1	k_6	27.5	4×10^{13}	11 s^{-1}	227, 228
	k_7	...	...	$5.6 \times 10^4 \text{ ML}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
$1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$	k_8	25	1.5×10^{11}	Torr ⁻¹ s	229
Critical CO coverage for $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$	$U_{a, \text{crit}}$			$0.4-2.0 \text{ s}^{-1}$	232, 233
CO coverage for island growth	$U_{a, \text{crit}}$			0.32	227, 228, 234
Critical O coverage for $1 \times 1 \rightarrow \text{hex}$	$U_{a, \text{crit}}$			0.5 ± 0.1	227, 228, 234
	$V_{a, \text{crit}}$			0.4	235, 236

^a ML = monolayer.^b These values were estimated from low-temperature titration experiments with Pt(100) Ref. 34 and from molecular beam data with Pt(111) Ref. 52. The data of Ref. 42 for Pt(100) were considered to be less reliable under the applied conditions.^c Reference 50 gives the activation energy for surface diffusion of CO on Pt(111). With realistic frequency factors $D = 10^{-7}$ to $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ at 480 K is estimated, while a value of $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ was used for the numerical calculations for practical reasons. As a consequence, the time scale of the calculations is too short.^d In the limit of zero coverage.^e Reference 49 yields $\nu = 1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ while a value of $5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ was used in the calculations which causes further reduction of the time scale.Tab. 5 Experimentelle Parameter,
Aus [131] entnommen.

Anhang B

Für die meisten Simulationen (Abb. 100-103, 105-107, 110, 112-115) wurde mit folgenden Parametern gerechnet:

1. Konzentrationen (normiert auf 1):

Kalium (innen):	0.2
Kalium (außen):	0.02
Natrium (innen):	0.08
Natrium (außen):	0.8

2. Kanalparameter

$U_1 =$	-6
$U_2 =$	-1
$T =$	50(75)*

* Für Abb. 100 und 101

zu Abb. 99

Kalium (innen) = 0.8
Kalium (außen) wurde variiert um verschiedene Werte
für c_i/c_a zu erhalten.

zu Abb. 104

In Anlehnung an die experimentellen Daten wurden
folgende Konzentrationen gewählt (normiert auf 1):

Kalium (innen):	0.4
Kalium (außen):	0.02
Natrium (innen):	0.05
Natrium (außen):	0.43
Chlor (innen):	0.06
Chlor (außen):	0.55

Leitfähigkeiten:

Kalium:	1
Natrium:	0.04
Chlor:	0.4

zu Abb. 105: zu den üblichen Kanälen (Kaliumporen und Na-Kanäle) wurden spannungsabhängige Kaliumkanäle definiert mit

$$\begin{aligned}U_1 &= -7 \\U_2 &= +1\end{aligned}$$

zu Abb. 108: Verschiedene Membranspannungen wurden durch Variation von Kalium (innen) erzeugt und anschließend die für den Natriumeinstrom verantwortlichen Natriumkanäle in Zustand ZA gezählt.

Für "voltage clamp" (Abb. 106) und Reiz-Simulationen (Abb. 109) wurde von außen pro Zeiteinheit eine festgelegte Anzahl von Ionenpaaren entfernt.

Abb. 110b) wurde mit Parametern wie sie in Abb. 6 beschrieben sind, gerechnet.

Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Programmprozeduren ist in [225] zu finden.

Da die Verhältnisse an Membranen experimentell sehr gut untersucht wurden, läßt sich ein quantitativer Zusammenhang zwischen Parametern der Computersimulation und den experimentellen Daten angeben. In einer mikroskopischen Interpretation entspricht die Länge eines Kompartments 20 nm, die kleinste Einheit der Computerzeit t beträgt 2 ns und die Spannung U läßt sich aus dem Quotient aus Ladung Q und Fläche A ermitteln:

$1L = 20 \text{ nm}$	$1t = 2 \text{ ns}$	$U = 100 \text{ Q/A}$
----------------------	---------------------	-----------------------

Die Ladungsdichte bei 50 mV beträgt 1 Ladungspaar pro L^2 . 1 Paar im Modell ist deswegen mit 2 Paaren im Experiment gleichzusetzen.

Die Ergebnisse des im Kapitel B beschriebenen mikroskopischen Modells konnten mit Hilfe eines unabhängig davon entwickelten mesoskopischen Modells bestätigt werden. In diesem Modell können auch zweiwertige Ionen (z.B. Ca^{2+}) berücksichtigt werden, außerdem ist die Rechenzeit stark reduziert. Ca^{2+} spielt beim Aktionspotential am Herzen eine Rolle (Abb. 117a). Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Kurvenform zu Abb. 117b.

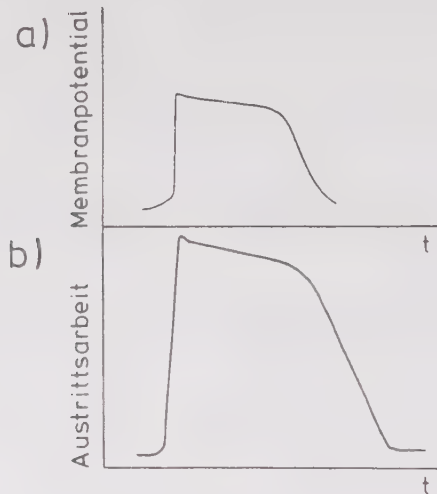


Abb. 117 Analoger Kurvenverlauf beim Aktionspotential am Herzen (a) und bei der CO-Oxidation an Pt(100) (b).

Literaturverzeichnis

- [1] B. Hess, M. Markus, in: Selbstorganisation, A. Dress, H. Hendrichs, G. Küppers (Hrsg.), Piper Verlag, München 1986, S. 61-79
- [2] H. Haken, Synergetik, Springer Verlag, Berlin 1982 .
- [3] M. Eigen, R. Winkler-Oswatitsch, Das Spiel, Piper, München 1975
- [4] A. Dress, H. Hendrichs, G. Küppers (Hrsg.) Selbstorganisation - Die Entstehung von Ordnung in Natur und Gesellschaft, Piper, München 1986
- [5] B. Küppers, Ordnung aus dem Chaos, Piper Verlag, München 1987
- [6] A. M. Turing: Phil. Trans. Roy Soc. B234, 37 (1952)
- [7] I. Prigogine, Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Wiley Interscience, New York - London - Sydney, 3. Aufl. 1967
- [8] I. Prigogine, G. Nicolis, J. Chem. Phys. 46, 3542 (1967)
- [9] I. Prigogine, R. Lefever, J. Chem. Phys. 48, 1695 (1968)
- [10] P. Glansdorff, I. Prigogine, Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley Interscience, London 1971
- [11] G. Nicolis, I. Prigogine, Self-Organisation in Non-equilibrium Systems, Wiley Interscience, New-York - London - Sydney - Toronto 1977
- [12] I. Prigogine, Nobelvortrag, Angew. Chem. 90, 74 (1978)
- [13] H. Haken, Rev. Mod. Phys. 47, 67 (1975)
- [14] H. Haken, Laser Theory, Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1983
- [15] R. Graham, H. Haken, Z. Phys. 213, 420 (1968):
ibid. 237, 31 (1970)

- [16] H. Haken, R. Graham, Umschau 6, 191 (1971)
- [17] H. Haken, bild d. wiss. 17 (3), 84 (1980)
- [18] H. Haken, AvH Mitteilungen 43, 12 (1984)
- [19] H. Haken, Synergetics - An Introduction, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo, 3. Aufl. 1983
- [20] H. Haken, Advanced Synergetics, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo 1983
- [21] H. Haken (ed.): Synergetics (Proceedings of a Symposium on Synergetics, Elmau 1972) (B.G. Teubner, Stuttgart 1973)
- [22] H. Haken (ed.): Cooperative Effects, Progress in Synergetics (North Holland, Amsterdam 1974)
- [23] H. Haken (ed.): Synergetics, A. Workshop, Proceedings of a workshop on Synergetics, Elmau 1977 (Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1977)
- [24] A. Pacault, Ch. Vidal (ed.): Synergetics Far from Equilibrium, Springer Series in Synergetics, Vol. 3 (Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1979)
- [25] W. Güttinger, H. Eikemeier (eds.): Structural Stability in Physics, Springer Series in Synergetics, Vol 4 (Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1979)
- [26] H. Haken (ed.): Pattern Formation by Dynamic Systems and Pattern Recognition, Springer Series in Synergetics, Vol. 5 (Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1979)
- [27] H. Haken (ed.): Dynamics of Synergetic Systems, Springer Series in Synergetics, Vol. 6 (Springer Berlin - Heidelberg - New York 1980)
- [28] H. Haken (ed.): Chaos and Order in Nature, Springer Series in Synergetics, Vol. 11 (Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1981)
- [29] R. Graham, H. Haken: Z. Phys. 213, 420 (1968); 237, 31 (1970)

- [30] DeGiorgio, M. O. Scully: Phys. Rev. A2, 117a (1970).
P. Glansdorff, I. Prigogine: Thermodynamic Theory
of Structure, Stability and Fluctuations (Wiley,
New York 1971)
- [31] Manfred Eigen, Selforganization of Matter and
the Evolution of Biological Macromolecules, Natur-
wissenschaften 58, 465-523 (1971)
- [32] B. O. Küppers, Molecular Theory of Evolution -
Outline of a Physico-Chemical Theory of the Origin
of Life, Springer, Berlin - Heidelberg - New York
1983
- [33] J. Hofbauer, K. Sigmund, Evolutionstheorie und
dynamische Systeme - Mathematische Aspekte der
Selektion, Paul Parey, Berlin - Hamburg 1984
- [34] M. Eigen, Naturwissenschaften 58 465 (1971);
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 658 (1985)
- [35] M. Eigen, P. Schuster, Naturwissenschaften 64,
541 (1977); *ibid.* 65, 7 (1978); *ibid.* 65, 341 (1978)
- [36] M. Eigen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1059
(1976)
- [37] F.-A. Popp, Biologie des Lichts - Grundlagen der
ultraschwachen Zellstrahlung, Paul Parey, Berlin
- Hamburg 1984
- [38] F. Buchholtz, F. W. Schneider, Ber. Bunsenges.
Phys. Chem. 89, 165 (1985); *ibid.* 89, 685 (1985)
- [39] J. S. Morgan, J. Chem. Soc., Trans. 109, 274 (1916)
- [40] P. G. Bowers, G. Rawji, J. Phys. Chem. 81, 1549,
(1977)
- [41] K. Showlater, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc. 100,
1042 (1978)
- [42] P. G. Bowers, Y. M. Dick, J. Phys. Chem. 84, 2498
(1980)
- [43] N. Ganapathisubramanian, R. M. Noyes, J. Phys.
Chem. 85, 1103 (1981)
- [44] P. G. Bowers, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc. 105,
2572 (1983)

- [45] K. W. Smith, R. M. Noyes, P. G. Bowers, J. Phys. Chem. 87, 1514 (1983)
- [46] K. W. Smith, R. M. Noyes, J. Phys. Chem. 87, 1520 (1983)
- [47] R. M. Noyes, J. Phys. Chem. 88, 2827 (1984)
- [48] S. M. Kaushik, R. M. Noyes, J. Phys. Chem. 89, 2027 (1985)
- [49] S. M. Kaushik, R. L. Rich, R. M. Noyes, Vorabdruck 1985
- [50] Z. Yuan, P. Ruoff, R. M. Noyes, Vorabdruck 1985
- [51] W. C. Bray, J. Am. Chem. Soc. 43, 1262 (1921)
- [52] W. C. Bray, H. A. Liebhafsky, J. Am. Chem. Soc. 53, 38 (1931)
- [53] W. C. Bray, A. L. Caulkins, J. Am. Chem. Soc. 53, 44 (1931)
- [54] H. A. Liebhafsky, J. Am. Chem. Soc. 53, 896 (1931)
- [55] D. O. Cooke, Progr. Reaction Kinetics 8 (3), 185 (1977)
- [56] U. F. Franck, Angew. Chem. 90, 1 (1978)
- [57] O. Gurel, D. Gurel, Oscillations in Chemical Reactions, Springer, Berlin - Heidelberg - New York - Toky 1983
- [58] R. M. Noyes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 295 (1980)
- [59] W. Geiseler, Nachr. Chem. Techn. Lab. 33, 15 (1985)
- [60] K. G. Denbigh, J. C. R. Turner, Chemical Reactor Theory, Cambridge University Press, Cambridge - London - New York - New Rochelle - Melbourne - Sydney, 3. Aufl. 1984
- [61] F. W. Schneider, Ann. Rev. Phys. Chem. 36, 347 (1985)
- [62] K. R. Sharma, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc. 98, 4345 (1976)
- [63] D. Edelson, R. M. Noyes, J. Phys. Chem. 83, 212 (1979)

- [64] T. S. Briggs, W. C. Rauscher, J. Chem. Ed. 50, 496 (1973)
- [65] M. Orbán, I. R. Epstein, J. Am. Chem. Soc. 104, 5918 (1982)
- [66] J. H. Jensen, J. Am. Chem. Soc. 105, 2639 (1983)
- [67] M. Alamgir, P. De Kepper, M. Orbán, I. R. Epstein, J. Am. Chem. Soc. 105, 2641 (1983)
- [68] K. Bar-Eli, W. Geiseler, J. Phys. Chem. 87, 3769 (1983)
- [69] M. Alamgir, M. Orbán, I. R. Epstein, J. Phys. Chem. 87, 3725 (1983)
- [70] I. R. Epstein, J. Phys. Chem. 88, 187 (1984)
- [71] P. Gray, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 309 (1980)
- [72] P. G. Lignola, V. Caprio, A. Insola, G. Mondini, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 369 (1980)
- [73] S. A. Pugh, H.-R. Kim, J. Ross, J. Chem. Phys. 86, 776 (1987)
- [74] A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky, Nature 225, 535 (1970)
- [75] A. T. Winfree, Science 175, 663 (1972); Scient. Am. 230 (6), 82 (1974)
- [76] S. C. Müller, Th. Plesser, B. Hess, Science 230, 661 (1985)
- [77] R. M. Noyes, R. J. Field, E. Körös, J. Am. Chem. Soc. 94, 1394 (1972)
- [78] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc. 94, 8649 (1972)
- [79] D. P. Becker, BiuZ 7, 156 (1977)
- [80] A. M. Zhabotinsky, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 303 (1980)
- [81] P. Lamba, J. L. Hudson, Chem. Eng. Comm. 32, 369 (1985)
- [82] J. T. Cronin, T. B. Brill, J. Phys. Chem. 90, 178 (1986)
- [83] H. Strobel, J. Chem. Phys. 84, 1365 (1986)

- [84] B. Hess, A. Boiteux, Ann. Rev. Biochem. 40, 237 (1971)
- [85] B. Chance, A. K. Gosh, E. K. Pye, B. Hess (Hrsg.), Biological and Biochemical Oscillators, Academic Press, New York 1973
- [86] E. E. Sel'kov, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 339
- [87] B. Hess, A. Boiteux, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 346
- [88] B. Hess, Z. Physiol. Chem. 364, 1 (1983)
- [89] W. Stephan, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 1029 (1986)
- [90] R. A. Schmitz, G. A. D'Netto, L. F. Razón, J. R. Brown, in Chemical Instabilities (Hrsg. G. Nicolis, F. Baras) S. 33, NATO ASI Series, Series C, Mathematical and Physical Sciences, V. 120, D. Reidel & Co., Dordrecht 1984
- [91] H. Beusch, P. Fieguth, E. Wicke, Chem. Ing. Techn. 44, 445 (1972)
- [92] H. Beusch, P. Fieguth, E. Wicke, Chemical Reaction Engineering, Advances in Chemistry Series 109, 615 (1972)
- [93] P. Hugo, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 121 (1970)
- [94] M. Flytzani-Stephanopoulos, L. D. Schmidt, R. Caretta, J. Catalysis 64, 346 (1980)
- [95] M. Sheintuch, D. Luss, J. Catalysis 68 245 (1981)
- [96] C. G. Vayenas, B. Lee, J. Michaels, J. Catalysis 66, 36 (1980)
- [97] M. M. Slin'ko, A. A. Unharskii, in Proceedings of the 19th International Congress on Catalysis, Berlin (West), 2-6 July 1984, Vol. III, 243, Frankfurt/Main 1984
- [98] N. I. Jaeger, P. J. Platz, E. van Raaij, Z. Naturforsch. 36 a, 395 (1981)
- [99] M. Gerhardt, H. Schuter, P. J. Plath, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 1040 (1986)

- [100] N. I. Jaeger, R. Ottensmeyer, P. J. Plath,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 1075 (1986)
- [101] M. Stoukides, C. G. Vayenas, J. Catalysis 74,
266 (1982)
- [102] J. E. Zuniga, D. Luss, J. Catalysis 53, 312 (1978)
- [103] K. Rajagopalan, D. Luss, J. Catalysis 61, 289 (1980)
- [104] E. Wicke, P. Kumman, W. Keil, J. Scheifler,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 315 (1980)
- [105] Z. Kurtanjek, M. Sheintuch, D. Luss, J. Catalysis
66, 11 (1980)
- [106] J. R. Brown, G. A. D'Netto, R. A. Schmitz, in
Temporal Order (Hrsg. L. Rensing, N. I. Jaeger)
S. 86, Springer, Berlin - Heidelberg 1985
- [107] W. Adlhoeh, H.-G. Lintz, T. Weisker, Surf. Sci.
103, 576 (1981)
- [108] Takoudis, L. Schmidt, J. Phys. Chem. 87, 964 (1983)
- [109] H. Niyama, Y. Suzuki, Chem. Eng. Comm. 14, 145
(1980)
- [110] M. Sheintuch, R. A. Schmitz, Catal. Rev. - Sci.
Eng. 15, 107 (1977)
- [111] M. G. Slin'ko, M. M. Slin'ko, Catal. Rev. - Sci.
Eng. 17, 119 (1978)
- [112] L. F. Razón, R. A. Schmitz, Catal. Rev. - Sci.
Eng. 28, 89 (1986)
- [113] T. H. Lindstrom, T. T. Tsotsis, Surf. Sci. 150,
487 (1985)
- [114] V. A. Burrows, S. Sundaresan, Y. J. Chabal,
S. B. Christmann, Surf. Sci. 160, 122 (1985);
ibid. 180, 110 (1987);
N. A. Collins, S. Sundaresan, Y. J. Chabal, Surf.
Sci. 180, 136 (1987)
- [115] D. J. Kaul, E. E. Wolf, J. Catalysis 91, 216 (1985)
- [116] D. Böcker, E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem.
89, 629 (1985)
- [117] N. I. Jaeger, K. Möller, P. Plath, Ber. Bunsenges.
Phys. Chem. 89, 633 (1985)

- [118] H. U. Onken, E. Wicke, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 976 (1986)
- [119] W. Edelböck, H.-G. Lintz, Chem. Ing. Techn. 57, 61 (1985)
- [120] P. Möller, Diplom-Arbeit, München 1985
- [121] J. Rüstig, Dissertation, München 1982
- [122] G. Ertl, P. R. Norton, J. Rüstig, Phys. Rev. Lett. 49, 177 (1982)
- [123] M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl, J. Rüstig, Surf. Sci. 134, L. 517 (1983)
- [124] M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl, Phys. Rev. Lett. 54, 1725 (1983)
- [125] R. Imbihl, Dissertation, München 1984
- [126] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, J. Chem. Phys. 84, 3519 (1986)
- [127] P. R. Norton, P. E. Bindner, K. Griffiths, T. E. Jackman, J. A. Davies, J. Rüstig, J. Chem. Phys. 80, 3859 (1984)
- [128] R. C. Yeates, J. E. Turner, A. J. Gellman, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 149, 175 (1985)
- [129] M. Eiswirth, Dissertation, München 1987
- [130] P. Möller, K. Wetzl, M. Eiswirth, G. Ertl, J. Chem. Phys. 85, 5328 (1986)
- [131] R. Imbihl, M. P. Cox, G. Ertl, H. Müller, W. Brenig, J. Chem. Phys. 84, 1578 (1985)
- [132] K. Wetzl, Diplomarbeit, München 1987
- [133] M. L. Smoes, in Dynamics of Synergetic Systems" (Hrg. H. Haken), Springer, Berlin - Heidelberg - New York 1980)
- [134] R. E. Liesegang, Phot. Avch., 21, 221 (1896)
- [135] A. M. Turing: Phil. Trans. Roy. Soc. B237, 37 (1952)
- [136] A. T. Winterey, Science, 175, 634 (1972)
- [137] A. T. Winterey, Sci. Am. 230, 82 (/1974)
- [138] J. Brady (ed.). 1982. Biological timekeeping. Cambridge University Press, Cambridge.

- [139] F. A. Brown, J. W. Hastings, and J. C. Palmer, 1970, The biological clock. Two views. Academic Press, New York
- [140] E. Bünning, 1977. Die physiologische Uhr. 3. Aufl. Academic Press, New York
- [141] Cloudsley-Thompson, J. L. 1961. Rythmic activity in animal physiology and behaviour. Academ. Press, New York
- [142] R. T. Conroy, and J. N. Mills, 1970. Human circadian rhythms. J. u. A. Churchill, London
- [143] J. T. Enright, 1980. The timing of sleep and wakful
- [144] J. W. Hastings, H. G. Schweiger, (es.) 1976. The molecular basis of circadian rhythms. Dahlem Konferenz, Berlin
- [145] H. Kalmus (ed.). 1966. Regulation and control in living systems. John Wiley & Sons, London
- [146] J. Aschoff, (ed.). 1965. Circadian clocks. North Holland Publishing Company, Amsterdam
- [147] J. Aschoff, S. Daan, and G. A. Groos (eds.). 1982. Vertebrate Circadian systems. Springer-Verlag, Berlin
- [148] St. D. Beck, 1968. Insect photoperiodism, Academic Press, N. Y.
- [149] P. E. Rapp, J. Exp. Biol. 81, 281-306 (1979)
- [150] C. H. Bray, J. Am. Chem. Soc. 43, 1262 (1921)
- [151] K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochemie u. angewandte physikalische Chemie 51, 24 (1948)
- [152] D. McQuarry, Supplementary Review Series in Appl. Probability (Methnen, London 1967)
- [153] Faraday Symposium 9: Phys. Chemistry of Oscillatory Phenomena, Londong (1974)
- [154] W. Jessen, Naturwissenschaften 65, 449-455 (1978)
- [155] M. R. Guevara, L. Glass, A. Shrier, Science 214, 1350-1353 (1981)
- [156] H. Hayashi, M. Nakao, K. Hirakawa, J. Phys. Soc. Japan 52, 344-351 (1983)

- [157] H. Hayashi, S. Ishizuka, K. Hirakawa, Phys. Lett. 98A, 474-476 (1983)
- [158] M. B. Coukell, F. K. Chan. FEBS Lett. 110, 39-42
- [159] L. Glass, M. C. Mackey, Ann. N. Y. Acad. Sci. 316, 214-234 (1979)
- [160] R. King, J. D. Barchas, B. A. Huberman, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 81, 1244-1247 (1984)
- [161] H. Poincaré: Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste. Gauthier-Villars, Paris (1892/99), Reprint (Dover-Publ. New York 1960)
- [162] A. A. Andronov, A. A. Vitt, S. E. Khaikin: Theory of Oscillators (Pergamon Press, Oxford-London-Edinburgh-New York-Toronto-Paris-Frankfurt 1966)
- [163] K. Nakamura: Progr. Theoret. Phys. 57 1874 (1977)
- [164] E. N. Lorenz, J. Atmos. Sci. 20, 130 (1963)
- [165] H. Poincaré: "Les Méthodes Nouvelles de la Mécanique Céleste", Reprint Dover, New York 1957
- [166] O. E. Roessler: Synergetics A. Workshop, ed. by H. Haken (Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1977)
- [167] D. E. Roessler, Z. Naturforschung 31a, 259 (1976); Bull. Math. Biol. 39 275 (1977)
- [168] L. F. Olsen, H. Degnb, Nature 267, 177-178 (1977)
- [169] L. F. Olsen, H. Degn, Q. Rev. Biophys. 18, 165-225 (1985)
- [170] E. N. Lorenz: J. Atmospheric Sci. 20, 130 (1963)
- [171] E. N. Lorenz: J. Atmospheric Sci. 20, 448 (1963)
- [172] J. B. McLaughlin, P. C. Martin: Phys. Rev. A12, 186 (1975)
- [173] M. Lücke, J. Stat. Phys. 15, 455 (1976)
- [174] H. Haken: Phys. Lett. 53A, 77 (1975)
- [175] M. J. Feigenbaum: J. Stat. Phys. 19, 25 (1978); Phys. Rev. Lett. 74A, 375 (1979)
- [176] P. Collet, J. P. Eckmann: Iterated maps on the intervals as dynamical system, Birkhauser, Boston Inc. (1980)

- [177] S. Großmann, S. Thomae: Z. Naturforschg. 32a, 1353 (1977)
- [178] G. Mayer-Kress, H. Haken: Reprint August 1980, erscheint in J. Stat. Physics
- [179] J. P. Crutchfield, B. A. Huberman: Phys. Lett. 77A, 407 (1980)
- [180] A. Zippelius, M. Lücke: J. Stat. Phys. 24, 345 (1981)
- [181] J. P. Crutchfield, M. Nauenberg, J. Rudnick: Phys. Rev. Lett. 46 933 (1981)
- [182] B. Shraiman, C. E. Wayne, P. C. Martin: Phys. Rev. Lett. 46 995 (1981)
- [183] H. Haken, G. Mayer-Kress: Z. Phys. B, 185 (1981)
- [184] H. Haken, H. Wunderlin: Preprint November 1981
- [185] R. Schwankner, Dissertation, München 1985
- [186] R. Schwankner, M. Eiswirth, P. Möller, K. Wetzl, G. Ertl, J. Chem. Phys. 87 742 (1987)
- [187] M. Eiswirth, R. Schwankner, G. Ertl, Z. Phys. Chem. NF 144, 59 (1985)
- [188] H. U. Onken and E. Wicke, Chemical Engineering Science, Vol. 41, No. 4, p. 1099 (1986)
- [189] P. R. Norton, P. E. Binder, K. Griffiths, T. E. Jackman, J. A. Davies and J. Rüstig, J. Chem. Phys. 80, 3859 (1984)
- [190] U. F. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 334 (1981)
- [191] F. F. Seelig, O. E. Rössler, Z. Naturforsch. 27 b, 1441 (1972)
- [192] K. Wetzl, Fortgeschrittenen Praktikum, München, 1987
- [193] O. E. Rössler, F. F. Seelig, Z. Naturforsch. 27 b, 1444, (1972)
- [194] E. Ritter, Dissertation, München 1987
- [195] J. Behm, Privatmitteilung
- [196] M. Abeles, Local Cortical Circuits, Springer, Berlin 1982

- [197] J. Buhmann, K. Schulten, Associative Recognition and Storage in a Model Network of Physiological Neurons, *Biol. Cybern.* 54, 319-335 (1986)
- [198] J. S. Denker (Hrsg.) Neural Networks for Computing, American Institute of Physics Publication, New York 1986
- [199] D. O. Hebb, Organization of Behavior, Wiley, New York 1949
- [200] J. J. Hopfield, Neural Networks and Physical Systems with Emergent Collective Computational Abilities, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 79, 2554-2558 (1982)
- [201] B. Julesz, Foundations of Cyclopean Perception, Univ. of Chicago Press, Chicago 1971
- [202] W. A. Little, The Existence of Persistent States in the Brain, *Math. Biosci.* 19, 101-120 (1974)
- [203] H. Ritter, K. Schulten, On the Stationary State of Kohonen's Self-Organizing Sensory Mapping, *Biol. Cybern.* 54, 99-106 (1986)
- [204] H. Treutlein, K. Schulten, Noise-Induced Neural Impulses, *Europ. Biophysics*, J13, 355-365 (1986)
- [205] G. E. Hinton, J. A. Anderson, Parallel Models of Associative Memory, Lawrence Erlbaum Associates, Hillsdale New Jersey 1981
- [206] T. Kohonen, Selforganization and Associative Memory, Springer, Berlin 1984
- [207] D. Marr, Vision, Freeman, San Francisco 1982
- [208] J. L. McClelland, D. E. Rumelhart, Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition, MIT Press, Cambridge Massachusetts 1986
- [209] M. Eisinger, Privatmitteilung
- [210] R. Tieftrunk, Fortgeschrittenenpraktikum München 1986
- [211] J. Behm. Habilitation, München 1986

- [212] Harmonie in Chaos und Kosmos, Bilder aus der Theorie dynamischer Systeme, Broschüre zu einer Ausstellung in Bremen
- [213] M. Eiswirth, G. Ertl, Surf. Sci. 177, 90 (1986)
- [214] M. Eiswirth, P. Möller, R. Imbihl, G. Ertl, in Vorbereitung
- [215] P. Möller, M. Eiswirth, K. Wetzl, G. Ertl, in Vorbereitung
- [216] B. Hille, Ionic Channels of Excitable Membranes, Sinauer Associates INC., Massachusetts, 1984
- [217] E. R. Kandel, J. H. Schwartz, Principles of Neural Science, Elsevier, New York, Amsterdam, Oxford 1985
- [218] H. Betz, Naturwissenschaften 71, 363-368 (1984)
- [219] B. Neumke, Naturwissenschaften 72, 17-24 (1985)
- [220] R. F. Schmidt und G. Thews, Physiologie des Menschen 21. Auflage
- [221] W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl, H. Ziegler, Biophysik, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1982
- [222] A. L. Hodgkin, A. F. Huxley, J. Physiol. (Lond.) 116, 449-472 (1952)
- [223] A. L. Hodgkin, A. F. Huxley, J. Physiol. (Lond.) 117, 500-544 (1952)
- [224] H. Schorr, binz 5, 97-109, 1975
- [225] N. Fischer, Fortgeschrittenen Praktikum, München, 1986
- [226] K. Wetzl, Diplomarbeit, München 1987
- [227] R. J. Behm, P. A. Thiel, P. R. Norton, and G. Ertl, J. Chem. Phys. 78, 7437 (1983)
- [228] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, and G. Ertl, J. Chem. Phys. 78, 7448 (1983)
- [229] R. Imbihl, M. P. Cox, and G. Ertl, (to be published)
- [230] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, J. Chem. Phys. 73, 5862 (1980)
- [231] B. Poelsema, S. T. de Zwart, and G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 49, 578 (1982)

- [232] P. R. Norton, J. A. Davies, D. K. Crebar,
C. W. Sitter, and T. E. Jackman,
Surf. Sci. 108, 205 (1981)
- [233] K. Heinz, E. Lang, K. Strauss, and K. Müller,
Appl. Surf. Sci. 11/12, 611 (1982)
- [234] T. E. Jackman K. Griffiths, J. A. Davies, and
P. R. Norton, J. Chem. Phys. 79, 3529 (1983)
- [235] K. Griffiths, T. E. Jackman, J. A. Davies, and
P. R. Norton, Surf. Sci. 138, 113 (1984)
- [236] P. R. Norton, K. Griffiths, and P. E. Bindner,
Surf. Sci. 138 125 (1984)
- [237] H. Haken, Erfolgsgeheimnisse der Natur, Deutsche
Verlags-Anstalt, Stuttgart 1981
- [238] R. Volmer, Algorithmen in Zellularautomaten,
Teubner, Stuttgart 1979
- [239] Y. Oono and M. Kohmoto, Phys. Rev. Lett. 55, 2927
(1985)

L e b e n s l a u f

29.09.1956	geboren in Töging
1963 - 1969	Volksschule in Töging
1969 - 1973	Knabenrealschule Altötting
1973 - 1976	techn. Gymnasium und Berufsausbildung zum technischen Assistenten für Physik in Stuttgart
15 Monate	Bundeswehr
1977 - 1979	Berufstätigkeit als phys. techn. Assistent an der Universität München
ab WS 1979	Studium der Physik an der Universität München
	während des Studiums:
	freiwilliges Praktikum in der Forschungs- und Entwicklungsabteilung eines Stromver- sorgungsunternehmens
	Stipendiat einer Physikerstiftung
21.05.1985	Studienabschluß mit Physik-Diplom
	Experimentelle Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl Thema: Kinetische Oszillationen bei der CO-Oxidation an Pt(100)
21.05.1985	Beginn meiner Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. G. Ertl am Institut für Physikalische Chemie, Universität München Thema: Computersimulation von Phänomenen der Selbstorganisation: Katalytische Oxidation von CO und Nervenreizleitung
01.1986 - 11.1987	Promotionsstipendium zur "Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchses in Bayern"

